Verzeichnis und Titelabkürzungen

der Zeitschriften, über deren Inhalt im Chem. Central-Blatt referiert wird.

A.	Annalen d. Chemie u. Pharmazie.
AB.	Archives de Biologie.
ABlg.	Annales de la soc. geolog. de Belgique.
ABH.	Allg. Brauer- u. Hopfenztg.
ACF.	Annali di Chimica e di Farmacologia.
AGen.	Archives des sc. physiques et naturelles. Genève.
Agén.	Arch. génér. de Médecine.
AGeo.	Atti della R. Acc. dei Georgofili.
AGes.	Arbb. a. d. Kais. Ges.-Amt.
Agr.	Annali di Agricoltura.
Agron.	Annales agronomiques.
Agpr.	l'Agricoltura pratica.
AH.	Archiv f. Hygiène.
AHy.	Annales d'Hygiene.
AInc.	Atti del R. Istituto d'Incorragiamento alle Scienze naturali echonomiche e technologiche.
AIP.	Annales de l'Institut Pasteur.
AIt.	Arch. Italiennes de Biologie.
Als.	Journal de Pharm. d'Alsace-Lorraine.
ALw.	Annalen der Landwirtschaft.
AMB.	Arch. méd. Belges.
AmCh.	American Chem. Journal.
AMod.	Atti della Società dei Naturalisti di Modena.
AmPh.	American Journ. of Pharm.
AmR.	Amer. Chem. Review.
An.	Annales de Chimie et de Physique.
Anl.	The Analyst.
AÖ.	Allgem. österr. Chemiker- und Techn.-Ztg.
AÖn.	Annalen der Önologie.
APth.	Archiv f. experimentelte Pathologie u. Pharmakologie. Leipzig.
ApZ.	Apotheker-Zeitung.
Ar.	Archiv der Pharmazie.
Ars.	Archives de Pharmacie.
Arn.	Archives de Physiol. norm. et path.
ASa.	Abhdlgn. d. math.-phys. Klasse d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss.
ATh.	Arch. f. Tierheilkunde.
ATor.	Atti della R. Accad. di Scienze di Torino.
ATos.	Atti della R. Società Toscana di Scienze Naturali.
AVen.	Atti del R. Istitute Veneto di Scienze, Lettere ed Arti.
B.	Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch.
BAm.	Bull. de l'Acad. medic. de Paris.
BAss.	British Association for Advancement of Sc. and Arts.
Bayr.	Freie Vereinigung d. bayer. Vertreter d. angew. Ch.
BBlg.	Bull. Acad. Belge.
Bei.	Beibl. zu WIEDEMANN's Annalen.
BF.	Bollettino Farmaceutico.
BHa.	Ber. d. landw. Inst. Halle.
BHSal.	Ztschr. f. d. Berg-, Hütten- und Sal.-Wesen d. Preuſs. Staates.
BHZ.	Berg- u. Hüttenm. Ztg.
BIED.	BIEDERMANN's Centralbl.
Biol.	Biol. Centralblatt. Erlangen.
BJ.	Jahrb. f. wissenschaftl. Botanik.
BIGw.	Bair. Industrie- u. Gewerbeblatt.
Bkl.	Berliner klinische Wochenschrift.
Bm.	Der Braumeister, Chicago.
BMfr.	Bull. Soc. franç. de Minéralogie.
BNap.	Boll. Soc. di Naturalisti di Napoli.
BÖ.	Ber. d. Österr. Chem. Gesellsch.
BÖF.	Ber. d. Österr. Ges. zur Förderung d. Chem. Ind.
BöZ.	Böhm. Zeitschr. f. Zuck.-Ind.
Bost.	Boston medical and surg. Journ.
Bot.	Ber. d. deutsch. botan. Gesellsch.
BotC.	Botanisches Centralblatt.
BotZ.	Botanische Zeitung.
BPar.	Bull. d. l. Soc. Chim. de Paris.
BPt.	Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg.
BrJ.	The Brewers Journal.
Brm.	Britisch medical Journal.
BRom.	Boll. R. Accad. med. di Roma.
Brsl.	Breslauer ärztl. Zeitschr.
Brt.	Ber. d. kais. russ. techn. Ges.
Brux.	Bull. de la Soc. roy. de Bruxelles.
Bth.	Bull. génér. de therapie.
BTr.	Bollettino della Soc. Adriat. Sc. natur. Trieste.
BVen.	Boll. Soc. Veneto-Trentina di Scienze.
BVit.	Boll. Soc. generale dei Viticoltori.
C.	Chemisches Centralblatt.
Č.	Casopis českého lékárnietva (Böhmische pharmaz. Ztschr. Prag).
CAug.	Centralbl. f. prakt. Augenheilk.
CAz.	Chem. techn. Centralanzeiger.
CBk.	Centralbl. für Bakteriologie und Parisitenkunde.
CEl.	Centralbl. für Elektrotechnik.
CGp.	Centralbl. f. allgemeine Gesundheitspflege.
ChDr.	Der Chemiker und Drogist.
ChN.	Chemical-News.
ChZ.	Chemiker-Zeitung.
ChI.	Die Chemische Industrie.
Civ.	Civil-Ingenieur.
Ckl.	Centralbl. f. Klin. Med.

Cm. Centralbl. f. d. medizin. Wissenschaften.
CPh. Centralbl. f. Physiologie.
CPp. Centralbl. f. Papierfabrikation.
Cr. Comptes rendus de l'Acad. des sciences (Paris).
D. Dingler's Polytechn. Journal.
DAm. Deutsche Amerikanische Apothekerzeitung.
DAr. Deutsches Archiv für klinische Medizin.
DBR. Archiv für Physiologie (Du Bois-Raymond).
DCh. Deutsche Chemiker-Ztg.
DG. Zeitschr. d. geol. Ges. Berlin.
DI. Deutsche Industrie-Ztg.
DMW. Deutsche medizin. Wochenschrift.
DMZ. Deutsche Medicinalzeitung.
Drg. The Druggist Circ.
DVG. Deutsche Vierteljahresschrift für öffentl. Gesundheitspflege.
DW. Deutsche Weinzeitung.
Dy. Journ. of th. Soc. of Dyers and Colourists.
DZI. Deutsche Zuck.-Ind. Berlin.
EM. Engineering and Mining Journal.
ESa. Erläuterungen der geol. Spezialkarte d. Königreichs Sachsen.
F. Il Farmacista italiano.
FAgr. Forschungen auf dem Gebiete d. Agrikulturphysik.
FM. Fortschritte der Medizin.
FVi. Forschungen auf dem Gebiete d. Viehhaltung.
Gas. Journal f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung.
Gb. Der Gerber.
Gbl. Bull. de la Station agricole expérimentale de l'État de Gembloux.
GFarm. Giornale di Farm., di Chim. e di Sc. affin.
GFTr. Giornale Farmaceutico Trentino.
GI. Der Gesundheitsingenieur.
Gl. Glasnik srpskoga učenog družtva (Organ d. serbischen gelehrten Gesellschaft Belgrad).
Gö. Göttinger gelehrte Anz.
GOsp. Gazetta degli Ospitali.
GPa. Giornale di Scienze naturali ed Economiche di Palermo.
GTo. Giornale R. Acc. di Medicina di Torino.
Gvin. Giornale vinicolo.
Gz. Gazetta chimica italiana.
H. Beilstein, Handbuch.
HK. Hopfenkurier.
Hlf. Helfenberger Annalen.
I. Industries.
IB. Industrieblätter.
IHD. Arbb. d. hygien. Sekt. d. VI. Internat. Kongr. f. Hygiene u. Demogr.
IR. Industrial Review.
Ir. Iron.
JA. Jernkontorets Annaler.
JaBot. Jahrb. f. wiss. Botanik.
JAm. Journal of the American Chemical Society.
JACh. Journal of the Analytical Chemistry (America).
JAnv. Journal de Pharm. d'Anvers.
JBelg. Journal de l'Acad. belg.
JCh. Journal of the Chemical Society.
JGaz. Journal des usines à gaz.
JGö. Jahresbericht d. hygien. Inst. der Univ. Göttingen.
JGV. Journ. f. öffentl. Gesundheitspflege u. Volkswirtschaft.
JH. Journal d'Hygiène.
JKi. Jahresbericht d. Milchw.-Vers.-Station Kiel.
JLw. Journal f. Landwirtschaft.
JMic. Journal of the Microscop. Soc.
JPCh. Journal de Pharm. et de Chimie.
Jpr. Journal f. pr. Chemie.
JRou. Journal de la Soc. ind. de Rouen.
JSa. Jahresber. f. Berg- u. Hüttenwesen Sachsens.
JSI. Journal of the Society of Chemical Industry.
LCh. Listy chemické (Chemische Blätter, Prag).
LChS. London Chemical Society.
LJa. Landw. Jahrbücher.
LSchw. Landw. Jahrb. f. Schweiz.
LSp. Lo Sperimentale.
LT. Leipziger Monatshefte f. Textilindustrie.
Lum. La Lumière électrique.
LVSt. Die Landwirtschaftlichen Versuchsstationen.
Maa. Maandblatt vor natuurwetensch.
MBerl. Mathemat. u. naturwissenschaftl. Mitt. a. d. Sitzungsber. d. kgl. pr. Akad. d. Wiss. zu Berlin.
MCh. Monatshefte f. Chemie, Wien.
MChR. Medicin.-chirurg. Rdsch.
MD. Monatshefte für prakt. Dermatologie, Hamburg.
Medd. Meddelers. fra Carlsberg Labor.
MGP. Monatsblätter f. öffentl. Gesundheitspflege.
MGes. Mitteil. a. d. Gesundheitsamte.
MGWi. Mitt. d. k. k. technol. Gewerbemuseums Wien.
MJ. Medical Journal.
MJa. Jahrbuch f. Mineralogie.
MMag. Miner. Magaz. and Journ. of the Min. Soc. London.
MMW. Münchener mediz. Wochenschrift.
Moo. Mitt. d. Ver. zur Förderung der Moorkultur im deutsch. Reiche.
Msc. Mon. scientifique.

(Fortsetzung am Schlusse des Bandes.)

CHEMISCHES

CENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM

FÜR

ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

LXII. JAHRGANG (IV. FOLGE. III. JAHRGANG) BAND I.

JANUAR BIS JUNI 1891.

UNTER MITWIRKUNG VON

DR. G. BODLÄNDER IN CLAUSTHAL. — DR. HEFELMANN IN LEIPZIG. — PROF. DR. JANEČEK IN AGRAM. — DR. W. NERNST IN GÖTTINGEN. — PROF. DR. F. NIES IN HOHENHEIM. — DR. B. PROSKAUER IN BERLIN. — PROF. DR. R. SACHSSE IN LEIPZIG. — DR. A. SAUER IN HEIDELBERG. — DR. V. WACHTER IN MILTENBERG A/M. — DR. J. WAGNER IN LEIPZIG.

REDIGIERT VON

PROF. DR. RUD. ARENDT.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, AUTOREN- UND SACHREGISTER.

HAMBURG UND LEIPZIG,

VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1891.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Systematisches Register.

I. Physikalische Chemie.

Allgemeines.

Gase.

Elektrizität.

Licht.

Apparate.

II. Allgemeine Chemie.

Allgemeines.

III. Anorganische Chemie.

Kupfer.

Wismut.

Kadmium.

Wolfram.

Vanad.

Legierungen.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Reihe der fetten Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Alkohole.

Säuren.

Äther.

Aldehyde.

Ketone.

Acetoxime.

Schwefelverbindungen.

Metallorganische.

Amine, Amide, Imide, Phosphine, Sulfine.

Tri-, Tetra-, Pentamethylen.

Furfuran.

Pyrrol.

Thiophen.

Kohlehydrate.

Cyanderivate.

Kohlensäurederivate.

Naphtalingruppe.

Phenanthren- und Anthracengruppe.

Pyridingruppe.

Chinolingruppe.

Weniger bekannte Körper.

V. Gärungschemie und Bakteriologie.

VI. Physiologische Chemie.

Pflanzenchemie.

Bestandteile der Pflanzen.

Pflanzenphysiologie.

Tierchemie.

Bestandteile des Tierkörpers.

Tierphysiologie.

VII. Medizinische Chemie.

VIII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

IX. Pharmazeutische Chemie.

X. Agrikulturchemie.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Allgemeines.

Krystallographie.

Spezielle Mineralogie.

Geologische Chemie.

Gesteine.

XII. Analytische Chemie.

Metalle.

Analyse organischer Verbindungen.

Allgemeines.

Reagenzien.

XIII. Technische Chemie.

Allgemeines.

Apparate.

Bergbau.

Metalloïde.

Alkalien, Glas, Salze etc.

Metallurgie.

Cemente, Kitte, Baumaterialien.

Zuckerfabrikation.

Produkte der Gärung.

Branntwein.

Wein.

Bier.

Färberei.

Färben.

Teerfarbstoffe.

Pflanzen- und Tierfarbstoffe.

Mineralfarben.

Anstrichfarben und Lacke.

Photographie.

Brennmaterialien.

Kohlen.

Petroleum.

Kohlenprodukte.

Gasfabrikation.

Heizung.

Beleuchtung.

Zünd- und Sprengstoffe.

Fette und Seifen.

Faserstoffe.

Harze und ätherische Öle.

Leder und Gerberei.

Verschiedenes.

Statistisches.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band I. No. 1. 3. Januar.

Apparate.

Hans Wislicenus, *Vorrichtungen für fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raum.* Verf. beschreibt zunächst ein *Rückschlagventil für unsichere Wassersaugpumpen.* Es besteht (Fig. 1) aus 2 Tln. *A* und *B*, welche durch einen Gummiring von kreisrundem Querschnitt *r* zwischen den kugelförmigen Erweiterungen *k* und *f* aneinander gedichtet werden. Bei *o* an dem zur Pumpe führenden Teile von *A* ist ein Ventil, entweder das Bunsen'sche oder ein nicht näher beschriebenes Zungenventil. Für 75 Pfge. von Ferd. Götze, Leipzig, Liebigstraſse 11, zu beziehen. Ein zweites Ventil (Fig. 2) besteht aus dem Kelch *B*, an der Pumpe befestigt, und der Kugel *A* mit Öffnung *o*, an dem auszupumpenden Gefäſse befestigt, beide getrennt durch das mit Öffnung *l* versehene Gummihütchen. Letzteres ist wenig dauerhaft, weshalb Vf. das Ventil nicht empfiehlt. Bei beiden Ventilen löst sich beim Zurückschlagen die Verb. beider Teile so weit, daſs *B* mit der äuſseren Luft in Verb. tritt, worauf die Pumpe wieder ansaugt. *A* bleibt währenddessen gegen die äuſsere Luft

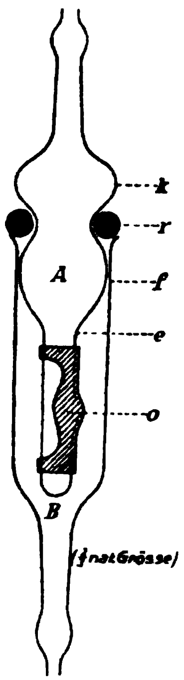


Fig. 1.

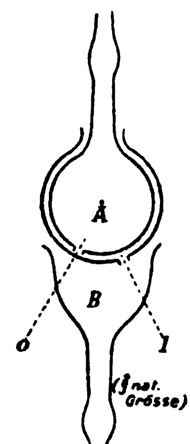


Fig. 2.

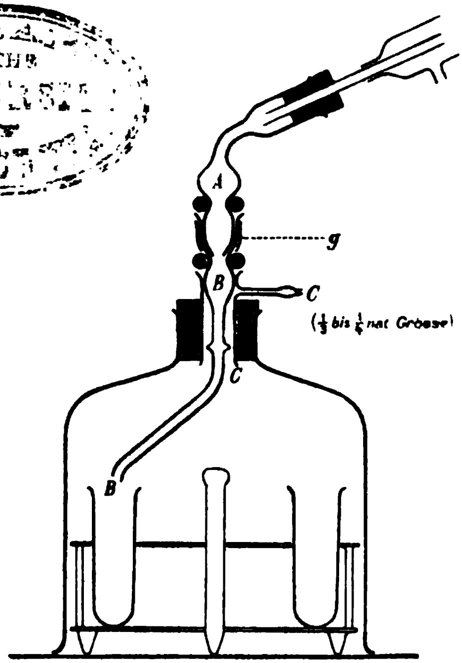


Fig. 3.

abgeschlossen, da es durch das Ventil, bezw. durch das gegen *o* (in Fig. 2) gedrückte Häutchen geschützt wird. Weiter beschreibt Verf. einen Apparat zur fraktionierten

Destillation im Vakuum, der sich als Vereinfachung des BRÜHL'schen (**99**. I. 309) darstellt. Während bei diesem die Vorlagen karousselartig drehbar sind, schaltet Verf. zwischen Vorstoſs *A* und den Vorlagen *B* ein Mittelstück ein, welches am oberen Ende um den Vorstoſs *A*, am unteren Ende in dem T-förmigen Saugrohr *C* drehbar ist. Die Dichtung geschieht wie beim ersten Ventil durch Gummiring. Zweckmäſsig wird die Erweiterung bei *g* mit Gummischlauch überzogen.

Das Röhrensystem *A*, *B*, *C* mit Gummiteilen liefert FERD. GÖTZE (s. o.) für 1 M. (B. **23**. 3292—95. 24/11. [13/11.] 90. Leipzig.) WAGNER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

L. Poincaré, *Die geschmolzenen Elektrolyte.* Die Messung des Leitungsvermögens geschmolzener Salze lieſs sich mit einer Genauigkeit bis auf $^1/_2$ % bis zu Temperaturen von 1000° in der Weise ausführen, daſs in einen Schmelztiegel, welcher mit der geschmolzenen Substanz beschickt war, ein beiderseitig offenes Porzellanrohr vertikal eintauchte. Durch passende Anbringung von vier Elektroden, von denen zwei zur Zuleitung des Primärstromes, zwei zur Ableitung zum Kapillarelektrometer dienten, lieſs sich der Widerstand einer Säule des geschmolzenen Salzes, welche etwa 6 cm hoch und einen Durchmesser von 0,7 cm besaſs, scharf bestimmen. Zur Zuleitung dienten Silberelektroden, welche sich sehr wenig polarisierbar zeigten, besonders wenn man Spuren eines Silbersalzes hinzufügt, welches dieselbe Säure enthielt wie das gerade zu untersuchende Salz. Die Temperaturmessung geschah bis zu 450° mittels Quecksilberthermometer, die mit Stickstoff gefüllt waren, bei höheren Temperaturen mittels aus Platin u. mit Rhodium versetzten Platin kombinierten Thermoelementen. Als fixe Punkte zur Graduierung der letzteren dienten der K. des KNO_3 (513°), des Selens (665°) und der F. des K_2SO_4 (1015°). Die Erhitzung der zu schmelzenden Salze geschah mittels eines PERROT'schen Ofens.

Folgendes sind die erhaltenen Resultate:

Salz	Spez. Leitungsvermögen	F.	Salz	Spez. Leitungsvermögen	F.
$AgNO_3$	1,220[1 + 0,00272(t — 350)]	—	$PbCl_2$	1,97[1 + 0,0020(t — 600)]	—
KNO_3	0,400[1 + 0,0073 (t — 200)]	—	KBr	1,40[1 + 0,0045(t — 750)]	690°
KCl	1,788[1 + 0,0068 (t — 750)]	700°	NaBr	2,85[1 + 0,0045(t — 750)]	700°
NaCl	3,40[1 + 0,0060 (t — 750)]	715°	KJ	1,16[1 + 0,004 (t — 650)]	595°
$CaCl_2$	1,16[1 + 0,0046 (t — 750)]	705°	NaJ	2,30[1 + 0,004 (t — 650)]	610°

Vf. findet das Produkt aus dem Temperaturkoeffizienten des Leitungsvermögens u. der Dichte des betreffenden Salzes bei der Temperatur, auf welche sich jene bezieht, annähernd konstant. Das Leitungsvermögen einer Mischung zweier Salze läſst sich nach der Mischungsformel in guter Annäherung berechnen. Besonders eingehend wurde das Leitungsvermögen des Porzellans untersucht, welches sehr gering war, aber mit der Temperatur rapide anwuchs, so daſs auf die Messung des Widerstandes von Porzellan die Konstruktion eines Pyrometers sich gründen läſst.

In einem zweiten Teile studiert Vf. die Polarisationserscheinungen in geschmolzenen Elektrolyten. Es ergab sich, daſs bei der Zersetzungstemperatur der Salze die Polarisation gegen Null konvergiert. Die thermoelektrischen Kräfte, welche bei einer Kombination eines Metalles mit einem geschmolzenen Elektrolyten entstehen, bleiben annähernd ungeändert, wenn man letzteren durch eine gesättigte Lsg. desselben oder durch das feste Salz ersetzt. Die Untersuchung einiger umkehrbarer, galvanischer Ketten, welche mit geschmolzenen Salzen kombiniert waren, lieſs ein den gewöhnlichen galvanischen Elementen analoges Verhalten erkennen. (An. [6.] **21**. 289—354. Nov. 1890.) NERNST.

Morris Loeb, *Der Gooch'sche Tiegel als Silbervoltameter.* Zur genauen Messung der elektrischen Ströme ist keine Methode passender als die Bestimmung der Silbermenge, welche aus der neutralen Lsg. eines Silbersalzes abgesetzt wird. Die einzige Fehlerquelle, besonders bei schwachen Strömen, besteht in der unvollständigen Adhäsion des Silbers an der Kathode. Letztere besteht gewöhnlich aus einem Platintiegel, auf welchem sich das Silber, ausgenommen bei besonderen Stromstärken, in Form feiner Schüppchen und Nadeln abscheidet, anstatt eines zusammenhängenden Überzugs. Bei den folgenden Waschungen und Dekantationen geht daher leicht von diesem Silber etwas verloren. Ein Tiegel nach GOOCH mit Asbestfilz über den Löchern würde eine bessere Form der Kathode darstellen, wenn er die Lsg. während der Elektrolyse ohne zu lecken hielte. Vf. vermeidet diesen Übelstand dadurch, daſs er den durchlöcherten Boden des Tiegels mit einem Heber verbindet. Der Tiegel wird mit nur so viel Silberlsg. gefüllt, daſs der Heber noch nicht in Thätigkeit treten kann. Man nimmt dann die Elektrolyse vor und setzt nach deren Beendigung so viel W. zu, daſs der Heber zum Laufen kommt. Mittels weiteren Wasserzusatzes wäscht man dann das in dem Tiegel gefällte Silber aus, trocknet den Tiegel endlich und wägt. (JAm. **12**. 300—1. Sept. 1890.) SACHSSE.

R. Nasini u. T. Costa, *Refraktionsvermögen organischer Verbindungen.* Von den verschiedenen physikalischen Eigenschaften der organischen Verbb. sieht man das Brechungsvermögen wesentlich als von additiver Natur insofern an, als das Molekularbrechungsvermögen der aus C, H und O bestehenden Verbb. in den meisten Fällen gleich der Summe der Refraktionsäquivalente der Bestandteile ist. Für die N, S u. P enthaltenden Verbb. wird dagegen das Brechungsvermögen zu einer Eigenschaft, welche mehr mit der Konstitution der Verb. als mit der Zahl der verbundenen Bestandteile in Beziehung steht. Vff. haben eine Verb. untersucht, welche aus der einfachen Vereinigung zweier anderer hervorgeht, deren Molekularbrechungsvermögen aber nicht die Summe des der Komponenten, sondern ein viel höheres war. Durch Einw. von organischen Sulfiden auf Jodalkyle erhält man die Sulfinjodide als sehr unbeständige Verbb. NASINI und SCALA haben in einer früheren Mitteilung (**88**. 602) gezeigt, daſs der Schwefel in dem Triäthylsulfin ein höheres Refraktionsäquivalent hat, als in den organischen Sulfiden, und dies deutet an, daſs bei der Vereinigung von Jodäthyl mit Äthylsulfid die beiden Komponenten nicht ihre molekulare Brechung beibehalten, sondern dieselbe vermehren. Bei dieser Unters. wurde indes nicht unter ganz vergleichbaren Umständen verfahren, und Vff. haben daher zur Beseitigung aller Zweifel die Unters. des Triäthylsulfins und des Gemisches seiner beiden Komponenten unter genau vergleichbaren Umständen ausgeführt.

Zunächst wurde festgestellt, ob bei der Vereinigung von Jodäthyl mit Äthylsulfid Ausdehnung oder Kontraktion eintritt. Das D. des Triäthylsulfinjodids wurde bezogen auf W. von $+4^{\circ}$ u. bei $20^{\circ} = 1{,}56151$ gefunden, da das Molekulargewicht des Triäthylsulfins 246 ist, so folgt das spezifische Volum 0,640 410 und das Molekularvolum 157,541. Für das Äthylsulfid hat man bei derselben Temperatur von 20°: D $= 0{,}83676$, Spez. Vol. $= 1{,}19509$, Mol.-Vol. $= 107{,}558$ u. für das Jodäthyl: D. $= 1{,}9305$, Spez. Vol. $= 0{,}518$, Mol.-Vol. $= 80{,}808$. Hieraus ergiebt sich, daſs während das D. der Verb. bei 20° 1,56151 ist, das des Gemenges 1,30596 sein muſs, u. das spez. Vol. statt 0,640 140 den Wert 0,765 720 haben muſs, sobald weder Ausdehnung noch Kontraktion eintritt, Das Molekularvolum der Verb. würde sich auf $107{,}558 + 80{,}808 = 188{,}366$ berechnen, während 157,541 experimentell gefunden wurde. Die Differenz oder 30,821 stellt die Kontraktion dar, welche bei der Bildung der Verb. stattfindet.

Der Vergleich zwischen dem Triäthylsulfinjodid und dem äquimolekularen Gemisch der beiden Komponenten wurde durch Prüfung alkoh. Lsgg. gleicher Konzentration vorgenommen. Eine Verb. findet in der Kälte zwischen den Komponenten

in dieser Lsg. nicht statt. Aus den Resultaten ergiebt sich unzweifelhaft, daſs das Triäthylsulfinjodid ein viel stärkeres D., einen viel stärkeren Refraktionsindex und ein stärkeres Refraktionsvermögen hat als dem äquimolekularen Gemisch der beiden Komponenten entspricht. Folglich hat der Schwefel in dem Triäthylsulfinjodid ein viel höheres Refraktionsäquivalent als in dem Äthylsulfid oder in den organischen Sulfiden im allgemeinen. Man wird dadurch zu der Annahme geführt, daſs die Vermehrung des Refraktionsäquivalents des Schwefels von der Thatsache bedingt wird, daſs das Triäthylsulfinjodid zu dem Typus S^{IV} gehört, während die organischen Sulfide dem Typus S^{II} angehören. (RAL. **6**. 259—63. 21/11. 90. Rom. Chem. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

J. H. Long, *Drehungsvermögen einiger Tartratlösungen* III (vgl. **88**. 1604 u. **89**. II. 866). Fügt man zu Kaliumantimontartrat Natriumcarbonat hinzu, so nimmt anfänglich das optische Drehungsvermögen dem Zusatze proportional ab, nachdem aber bis zur Fällung hinzugefügt ist, weniger schnell. Einfache Beziehungen lieſsen sich nicht auffinden. — Beim Zusatz von Natriumacetat erhält man eine stark saure Lsg., u. vermutet Vf., daſs folgende Rk. erfolge:

$2KSbOC_4H_4O_6.H_2O + 2NaC_2H_3O_2 = 2KNaC_4H_4O_6 + Sb_2O_3.H_2O + 2HC_2H_3O_2$.

Zusatz von NH_4Cl und von NaCl verringert, Zusatz von KCl erhöht das Drehungsvermögen von Kaliumammoniumtartrat, doch keineswegs der hinzugesetzten Menge proportional, sondern in scheinbar regelloser Weise. — Vf. weist schlieſslich darauf hin, wie wertvoll gerade die polaristrobometrische Methode zur Unters. von Fragen der chemischen Affinität sei. (Sil. [3.] **40**. 275—83. Chicago.) NERNST.

J. J. Kannonikow, *Über die Beziehungen zwischen dem Drehungs- und Brechungsvermögen der chemischen Verbindungen I.* Vf. stellte sich die Aufgabe, die etwaigen Beziehungen zwischen dem Minimumbrechungswinkel φ u. dem Ablenkungswinkel α der Polarisationsebene an chemischen Verbb. festzustellen. Zu dem Zwecke bestimmte Vf. die beiden Winkel für Lsgg. verschiedener Konzentrationen von reinem Rohrzucker, Milchzucker, Maltose, Dextrose und Galaktose in sorgfältig gereinigtem W. Die Resultate sind (Raummangels halber nur für Rohrzucker als Beispiel) in der folgenden Tabelle verzeichnet, worin p den Prozentgehalt der Lsgg., d die Dichte, $p \times d$ die Konzentration, n_D den auf die Linie D des Spektrums bezogenen Brechungskoeffizient, $\frac{N-1}{D}$ die spez. Brechung der Lsg. und $\frac{n-1}{d}$ endlich die spez. Brechung des gelösten Körpers bezeichnet, letztere berechnet nach der Formel:

$$p\frac{n-1}{d} = P\frac{N-1}{D} + p_1\frac{n_1-1}{d_1},$$

Rohrzucker.

	p	d_{20}^{4}.	$p \times d$	φ	Diff.	α	Diff.	A	B	n_D	$\frac{N-1}{D}$	$\frac{n-1}{\alpha}$	$[\alpha]_D$
1.	51,57	1,24097	63,99	31,01°	0,40°	85,15°	4,35°	10,87	268,36	1,42433	0,34193	0,3484	66,53°
2.	49,71	1,22905	61,09	30,61	0,80	80,80	8,89	11,11	268,15	1,41946	0,34128	0,3490	66,13
3.	44,91	1,20184	53,97	29,81	0,68	71,91	8,05	11,84	267,92	1,40932	0,34058	0,3490	66,62
4.	40,72	1,17995	48,04	29,13	0,60	63,86	7,03	11,71	268,22	1,40124	0,33954	0,3487	66,46
5.	36,80	1,16079	42,71	28,53	0,34	56,83	3,92	11,53	268,41	1,39363	0,33910	0,3485	66,53
6.	34,60	1,14984	39,78	28,19	0,58	52,91	6,61	11,39	268,45	1,38962	0,33884	0,3487	66,50
7.	30,64	1,13028	34,62	27,61	0,67	46,30	7,90	11,79	268,45	1,38240	0,33832	0,3490	66,87
8.	25,95	1,10818	28,75	26,94	0,78	38,40	8,24	10,56	268,71	1,37392	0,33741	0,3483	66,77
9.	20,85	1,08601	22,64	26,16	0,81	30,16	8,85	10,92	268,04	1,36612	0,33712	0,3505	66,60
10.	14,97	1,06300	15,91	25,35	0,60	21,31	7,34	12,23	267,68	1,35656	0,33542	0,3458	66,96
11.	10,01	1,03900	10,40	24,75		13,97			268,18	1,34796	0,33489	0,3465	67,16
Mittel	—	1, —	—	—	—	—	—	11,40	268,23	1, —	—	0,3484	—

worin $\frac{n_1 - 1}{d_1}$ die spez. Brechung des W. bedeutet und $P = 100 = p + p_1$. Die Bedeutung der Werte A u. B wird unten erläutert werden.

Die direkte Vergleichung der Werte von φ u. α führt zu keinem besonderen Resultate, außer dem, daſs mit abnehmender Konzentration beide abnehmen. Anders verhält es sich mit den Differenzen dieser Werte. So ist α_1 bei Nr. 1 = 85,15°, bei Nr. 2 α_2 = 80,80°; $\alpha_1 - \alpha_2$ = 4,35°. Für Nr 1 ist φ_1 = 31,01°, für Nr. 2 φ_2 = 30,61°, $\varphi_1 - \varphi_2$ = 0,80° und:

$$\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\varphi_1 - \varphi_2} = 10{,}87.$$

Ebenso ergiebt sich:

$$\frac{\alpha_2 - \alpha_3}{\varphi_2 - \varphi_3} = 11{,}11.$$

Der Wert von $\frac{\alpha - \alpha'}{\varphi - \varphi'}$ schwankt bei allen Lsgg. zwischen sehr engen Grenzen von 10,56—12,23 und beträgt im Mittel 11,40, d. h.:

$$\frac{\alpha - \alpha'}{\varphi - \varphi'} = A = \text{konst.}$$

Durch Differenzierung dieser Gleichung gelangt man zu:

$$\frac{d\alpha}{d\varphi} = A \quad \text{und} \quad d\alpha = A d\varphi,$$

daraus durch Integration:

$$\alpha = A\varphi + B.$$

Das gleiche Verhältnis zeigt sich bei den übrigen unters. Körpern. Abgesehen von der verschiedenen Konzentration der Lsgg. bleiben die Gröſsen A u. B für eine gegebene gelöste Substanz streng konstant. Für den Milchzucker ist A = 9,73, B = 229,63; für Maltose A = 24,31, B = — 573,04; für Galaktose A = 14,61, B = — 344,54; für Dextrose A = 9,79, B = — 231,07. — Betrachtet man die Gröſsen A und B bei den unters. Körpern, so lassen sich gegenwärtig schon einige Schlüsse ziehen. Zunächst zeigen sich die beiden Werte abhängig von der Dicke der Schichte des drehenden Körpers; bei einer Dicke von 100 mm (statt der oben verwendeten 200 mm) werden diese Gröſsen, wie selbstverständlich, nur halb so groſs. Sie hängen ferner weder von der Konzentration, noch von der D. der Lösungen ab, so daſs sich deren Bestimmung sehr einfach gestaltet. Man hat nur für eine Lsg. unbestimmter Konzentration die Werte α u. β zu bestimmen, sodann mit einer unbestimmten Menge des Lösungsmittels zu verdünnen und neuerdings α' u. φ' zu bestimmen, womit alle Daten für die Berechnung von A und B gegeben sind. Was die Beziehungen dieser Konstitution zur chemischen Konstitution anbelangt, läſst sich konstatieren, daſs die elementare Zusammensetzung und Gleichheit der chemischen Funktion ohne Einfluſs sind. Rohrzucker, Milchzucker und Maltose haben ganz verschiedene Werte für A u. B; ebenso verhält es sich mit der Dextrose und Galaktose. Aber hier bietet sich eine interessante Erscheinung. Der Wert von $\frac{B}{A}$ ist bei Rohrzucker = 23,52; bei Milchzucker 23,60; bei Maltose 23,57; bei Dextrose 23,60; bei Galaktose 23,57; d. h. dieses Verhältnis ist ein streng konstantes. Über die Ursachen dieser Erscheinung hat sich Verf. noch keine Meinung zu machen vermocht. Verf. macht noch aufmerksam, daſs die spez. Drehung obiger Substanzen $[\alpha]_D = \frac{B}{4{,}5} = 5{,}6 \times A$ ist. (Ž. **20.** I. 541—79. Techn. Lab. Kasan.) Janečer.

J. J. Kannonikow, *Über die Beziehungen zwischen dem Drehungs- und Brechungsvermögen der chemischen Verbindungen II.* Das Verhältnis $\frac{B}{A}$ hat Vf., wie im vorst. Ref. berichtet, für Rohrzucker, Milchzucker, Dextrose, Galaktose und Maltose im Mittel zu 23,57 gef. In Fortsetzung dieser seiner Unterss. fand er den gleichen Wert für wss. Lsgg. von Nikotin, Brechweinstein und Chinasäure (23,56, 23,56, 23,59), so daſs es scheint, als ob diese Gröſse nur vom Lösungsmittel abhänge. Dies zu entcheiden, untersuchte Vf. Lsgg. in anderen Lösungsmitteln. Lsgg. von Campher, russ. Terpentinöl, Coniin, Nikotin, Brucin, Menthol in reinem Äthylalkohol gaben $\frac{B}{A} = 25{,}82$ (Min. 25,37, Max. 26,34); Lsgg. von Campher, Terpentinöl, Coniin, Menthol in Chloroform gaben $\frac{B}{A} = 32{,}46$ (Min. 32,42, Max. 32,51). Es ergeben sich hieraus folgende Schluſsfolgerungen: 1. Das Verhältnis der Konst. A u. B bleibt bei einem und demselben Lösungsmittel für alle drehende Substanzen streng konstant; 2. dieses Verhältnis ist nur von der Natur des Lösungsmittels abhängig. Setzt man dieses Verhältnis $= c$, so gestaltet sich die in der I. Abhandlung gegebene Gleichung $\alpha = A\varphi - B$ zu $\alpha = A(\varphi - c)$, worin c bei gegebenem Lösungsmittel eine für alle Substanzen konst. Gröſse ist (für $H_2O = 23{,}52$; für Äthylalkohol $= 25{,}82$, für Chloroform $= 32{,}46$). Es möge beachtet werden, daſs die Schichtenlänge des drehenden Körpers auf diese Gröſse α ohne Einfluſs ist. — Berechnet man aus den Formeln $[\alpha]_D = A \times 5{,}6$ u. $[\alpha]_D = \frac{B}{4{,}2}$ die spezifische Drehung für Rohrzucker, Milchzucker, Dextrose, Galaktose u. Maltose u. vergleicht sie mit den von verschiedenen Autoren gef. Werten, so ergiebt sich eine vollkommene, bezw. genügende Übereinstimmung derselben, nur für Galaktose ist die Differenz etwas gröſser (ber. 81,92°, gef. 86,55°, Meissl), entweder infolge einer Verunreinigung sei es des Meissl'schen, sei es des Präparates des Vf.'s, oder aber deshalb, weil die gew. Methode der Bestimmung der spez. Drehung in der Genauigkeit hinter der neuen zurückbleibt. Letzteres hält Vf. für wahrscheinlicher. — Für Campher in alkoh. Lsg. wurde $A = 10{,}73$, $B = 276{,}95$ gef., in Chloroformlsg. $A = 31{,}12$, $B = 1009{,}00$. Landolt fand dafür als Mittel aus versch. Lsgg. $[\alpha]_D = 55{,}4°$. Hieraus ergiebt sich für A. $\frac{[\alpha]_D}{A} = 5{,}16$ u. $\frac{B}{[\alpha]_D} = 5{,}00$, und für Chloroform $\frac{[\alpha]_D}{A} = 1{,}78$ u. $\frac{B}{[\alpha]_D} = 18{,}21$. Hat man diese „Koeffizienten der spez. Drehung" gef., so kann man sie für die Best. der spez. Drehung anderer Substanzen verwenden. So hat russ. Terpentinöl in alkoh. Lsg. $A = 5{,}40$, $B = 137{,}00$, woraus sich (durch Multiplikation der ersten Zahl mit 5,16 u. Division der zweiten durch 5,00) die spez. Drehung zu 27,63° berechnet; gef. 27,89°. Für die Chloroformlsg. ist $A = 30{,}80$, $B = 999{,}79$, hieraus $[\alpha]_D = 54{,}86 = 2 \times 27{,}43$, d. h. es ergiebt sich hier ein d o p p e l t so groſser Wert als für die alkoh. Lsg. und für die reine Substanz. Diese Thatsache ist beachtenswert und wiederholt sich bei anderen Substanzen, z. B. bei Coniin. Die Unters. dieses Gegenstandes stellt Vf. in Aussicht. Immerhin steht fest, daſs ein Verhältnis zwischen der spez. Drehung zu den Konst. A u. B besteht, nämlich:

$$[\alpha]_D = Ax \text{ u. } [\alpha]_D = \frac{B}{y},$$

worin x u. y vom Lösungsmittel abhängige Koeffizienten sind. (Z. **20**. I. 686—94. Techn. Lab. Kasan.) Janeček.

J. J. Kannonikow, *Über die Beziehungen zwischen dem Drehungs- und Brechungsvermögen der chem. Verbb. III.* Um die zwischen diesen beiden Werten

gefundenen Beziehungen (vorst. Ref.) aufzuklären, untersuchte Vf. Lsgg. von Campher in verschiedenen organischen Lösungsmitteln. Aus dem gewonnenen reichlichen Materiale zieht nun Vf. folgende Schlüsse. 1. Verwendet man eine Reihe von Lösungsmitteln, die sich durch irgend eine bestimmte Differenz in ihrer Zusammensetzung unterscheiden, so zieht diese Differenz eine bestimmte regelmäfsige Änderung der Konstanten *C* nach sich. In homologen Reihen mit der Differenz CH_2 wächst beispielsweise *C* in dem Mafse, wie sich die Zus. kompliziert; z. B.

	C	Differenz.
Methylalkohol	23,24	
		2,57
Äthylalkohol	25,81	
		1,32
Propylalkohol	27,13	
		1,35
Isobutylalkohol	28,48	
		1,11
Isoamylalkohol	29,59	

Ein ähnliches Verhältnis zeigt sich in der Reihe der zusammengesetzten Ä. der Fettsäuren, der Ä. der chlorsubstituierten Fettsäuren u. auch der Fettsäuren selbst, ferner in der homologen Reihe ihrer Aldehyde, der Alkylchloride u. -bromide. Die Zunahme des Wertes von *C* beträgt, wenn man vom Methylalkohol u. Ameisensäure als ersten Gliedern absieht, für je ein CH_2 im Mittel 0,85 (0,46—1,35). Auch für andere Unterschiede in der Zus., z. B. für H_2, ergeben sich ähnliche Resultate:

	C	Differenz.
Propylaldehyd C_3H_6O	26,09	
		1,53
Norm.-Propylalkohol C_3H_8O	27,62	
Isobutylaldehyd C_4H_8O	27,06	
		1,47
Isobutylalkohol $C_4H_{10}O$	28,48	
Aceton C_3H_6O	25,46	
		1,67
Isopropylalkohol C_3H_8O	27,13	

Die Differenz beträgt hier für H_2 im Mittel 1,41. In genetisch verschiedenen Reihen hat aber die Zunahme von H_2 ein Fallen von *C* zur Folge:

	C	Differenz.
Propionsäure $C_3H_6O_2$	27,46	
		— 2,52
Methylal $C_3H_8O_2$	24,92	
Buttersäure $C_4H_8O_2$	28,17	
		— 2,04
Dimethylacetal $C_4H_{10}O_2$	26,13	

Ähnlich wie beim Wasserstoffe verhält es sich beim Anwachsen des Sauerstoffgehaltes; bei genetisch zusammengehörigen Körpern hat die Zunahme von O ein Anwachsen, bei genetisch verschiedenen Körpern eine Abnahme zur Folge.

In der Gröfse der Differenz von *C* ergeben sich aber öfter Unterschiede, die von der Konstitution bedingt sind. Beim Vergleich metamerer Verbb., die sich nur durch die Verschiedenheit der Konstitution der Radikale unterscheiden, welche mit der die gegebene Verb. charakterisierenden Atomgruppe verbunden sind, sind die Differenzen unbedeutend:

	C	
N-Propylalkohol	27,62	
i-Propylalkohol	27,13	
N-Butylalkohol	28,74	
i-Butylalkohol	28,48	
Sekundärer Butylalkohol	28,40	
Tertiärer Butylalkohol	27,91	etc.

Immerhin ist aber eine Differenz wahrnehmbar und zwar nimmt *C* mit der wachsenden Anzahl der Seitenketten ab. Ähnliches ergiebt sich beim Vergleich von Propylaldehyd u. Aceton und beim Vergleich metamerer Ester. Bei letzteren bleibt in jeder metameren Reihe die Gröfse von *C* ohne Rücksicht auf die Verschiedenheit der eintretenden Radikale gleich:

	C
Propions. Äthyläther $C_5H_{10}O_2$ . . .	27,64
Essigs. Propyläther $C_5H_{10}O_2$	27,55
Butters. Methyläther $C_5H_{10}O_2$ . . .	27,64
Isobutters. Methyläther $C_5H_{10}O_2$ . .	27,50

Nicht anders steht es um die p- u. o-Kresole C_7H_8O. — Bei wirklich isomeren Verbb. sind hingegen die Werte von *C* ganz verschieden:

	C
Propionsäure $C_3H_6O_2$	27,46
Ameisens. Äthyläther $C_3H_6O_2$ . . .	25,60

Eine noch gröfsere Verschiedenheit besteht zwischen isomeren A. und ihren Ä.:

	C
Sekund. Butylalkohol $C_4H_{10}O$ . . .	28,40
Äthyläther $C_4H_{10}O$	25,03

Einen gleich bedeutenden Einflufs übt auch die Polymerie. Der Vergleich von Propyl- und Allylverbb. ergiebt einen solchen Einflufs auch für die Bindung der Kohlenstoffatome: die Verdoppelung der Bindung bedingt ein bedeutendes Anwachsen von *C*. Während weiter auch die Substitution von H durch Cl ein Anwachsen der Konst. *C* zur Folge hat, ist der Einflufs der Substitution von OH durch Cl ganz unbedeutend Einen durchgreifenden Unterschied bietet die ringförmige Bindung der aromatischen Körper. Während in der Fettreihe durchwegs die Gleichung: $\alpha = A\varphi - B$ gilt, geht sie für die aromatischen Verbb. in $\alpha = A\varphi - B$ über. Überall macht sich in aromatischen Reihen ein Abnehmen von *C* bemerkbar, wo es unter analogen Umständen in der Fettreihe wächst und umgekehrt. (Ž. **22**. I. 85—96. Techn. Lab. Kasan.) JanečEK.

W. H. Perkin, *Das magnetische Drehungsvermögen von Salzlösungen* (**89**. II. 12 u. **90**. I. 76). Die Werte für das Drehungsvermögen der Salzlsgg. im magnetischen Felde wurden unter der Annahme berechnet, dafs dasselbe eine additive Eigenschaft ist, u. es wurden dabei für die Halogene die aus deren Verbb. mit den Alkoholradikalen ermittelten Werte zu grunde gelegt: 1,733 Cl, 3,562 Br, 7,757 J. Da das Ammonnitrat eine magnetische Drehung besitzt, welche mit der berechneten übereinstimmt, u. da sich auch die Metallnitrate ähnlich zu verhalten scheinen, so wurden aus den für diese beobachteten Drehungen die der Metalle abgeleitet: 0,558 Na, 0,809 K, 0,398 Li, 0,691 Ca, 0,577 Mg. Die untersuchten Lsgg. waren gesättigt oder übersättigt. Vom NaJ, $LiNO_3$ u. NaOH wurden Lsg. sehr verschiedener Konz. untersucht, ohne eine Abweichung der Werte untereinander zu geben; nur beim LiCl wuchs die Drehung mit der Verdünnung.

LiCl +	3,213	Mol. H_2O	=	4,166	Molekulardrehung
LiCl +	7,411	„	=	4,559	„
LiCl +	11,760	„	=	4,697	„

Bromnatrium zeigt bei Temperaturerhöhung der Lsg. von 16° auf 78,5° eine Erniedrigung der Molekulardrehung um 0,105°, KJ zwischen 16,6 u. 84,4° eine solche um 0,024. Der Einflufs der Temperatur ist also ein sehr unbedeutender. Für die Haloidsalze ergaben sich folgende Werte:

	NaCl	KCl	LiCl	$CaCl_2$	$MgCl_2$	NaBr	KBr	NaJ	KJ
ber.	2,291	2,542	2,131	4,157	4,043	4,110	4,371	8,315	8,566
gefund.	5,068	5,377	4,697	9,085	9,103	9,030	9,222	18,867	18,690
Verh.	1:2,212	1:2,115	1:2,204	1:2,2185	1:2,252	1:2,197	1:2,110	1:2,269	1:2,182.

Bei den Ammonsalzen ist das Verhältnis der beobachteten zu den berechneten Werten ein geringeres.

	NH_4Cl	NH_4Br	NH_4J
berechnet	3,305	5,134	9,329
beobachtet	6,906	10,196	19,996
Verhältnis	1 : 1,844	1 : 1,985	1 : 2,144.

Eine Lsg., die äquivalente Mengen NaJ u. NaOH enthielt, gab für NaJ die Drehung 18,454, die um 0,413 geringer ist, als die für NaJ für sich beobachtete. Bei NaOH u. KOH sind die beobachteten Werte 2,433 u. 2,658, ihr Verhältnis zu den berechneten 1,006 u. 1,257 ist 1 : 2,418 u. 1 : 2,414.

Geringer sind die Unterschiede der berechneten von den beobachteten Werten bei Sulfaten u. Phosphaten, u. sie wachsen mit der Anzahl der Metallatome in dem Molekül:

	$NaHSO_4$	Na_2SO_4	Li_2SO_4	NaH_2PO_4	Na_2HPO_4	Na_3PO_4
beobachtet	2,525	2,877	2,379	3,481	4,076	5,079
berechnet	2,419	2,513	2,099	3,328	3,678	4,036
Differenz	0,106	0,364	0,280	0,153	0,398	1,043.

Die Drehung der Nitrate ist:

$NaNO_3$	KNO_3	$LiNO_3$	$Ca(NO_3)_2$	$Mg(NO_3)_2$
1,284	1,535	1,124	2,143	2,029,

sie ist kleiner als die der Nitrite, u. bei den Kalisalzen beträgt die Differenz 0,408, während die magnetische Drehung des Isobutylnitrates um 0,330 kleiner ist als die des Nitrits. Die grofse Differenz zwischen beobachteten u. berechneten Werten bei den Haloidsäuren u. -salzen ist auch unter Annahme von Dissociationen nicht erklärlich. In der Diskussion machte GLADSTONE darauf aufmerksam, dafs ähnliche, wenn auch geringere Differenzen zwischen den Lsgg. der Metallsalze u. den Salzen selbst in Bezug auf die Brechungsindizes bestehen. PICKERING bemerkt, dafs, wenn die Gefrierpunktserniedrigung von Salzen doppelt so grofs ist als die berechnete, dies von den Anhängern der physikalischen Lösungstheorie auf Dissociation zurückgeführt werde; hier liege etwas Analoges vor, aber Dissociation könne nicht angenommen werden, weil es sich um konzentrierte Lsgg. handele. (LChS. [6/11*.]; ChN. **62.** 255—56.) BODLÄNDER.

J. Schröder, *Notiz zu Carnelley's Abhandlung über die Löslichkeit der Isomeren in verschiedenen Lösungsmitteln.* CARNELLEY hat vor einigen Jahren festgestellt, dafs von zwei Isomeren der leichter schmelzende in ein u. demselben Lösungsmittel der leichter l. ist. Später fand CARNELLEY, dafs diese Eigenschaft von der Natur des Lösungsmittels unabhängig sei u. dafs für zwei isomere Nitraniline das Löslichkeitsverhältnis bei gleicher Temperatur eine (annähernd) konstante Gröfse ist. Vf. ist auf grund seiner Unterss. während der letzten Jahre zu dem Schlusse gelangt, dafs es solche Paare von Lösungsmitteln und lösl. Körpern giebt, bei welchen die Löslichkeit des festen Körpers sich ganz einfach von der Temperatur abhängig zeigt, ohne dafs die Natur desselben einen Einflufs übte (**88.** 1196; **89.** I. 778). Solche Körperpaare gehören Kategorien an, bei denen die Wärmekapazität des Gemisches von der mittleren Wärmekapazität der Komponenten kaum abweicht. Im Intervalle von fast 100° bleibt die Molekularlöslichkeit solcher Körper bei gleichen Abständen von der

Schmelztemperatur fast gleich (innerhalb der Grenzen der Genauigkeit des RAOULT'schen Gesetzes). In diesem Intervalle zeigt sich die Löslichkeit gleichsam als einfache Erniedrigung der Schmelztemperatur des gel. Körpers durch das Lösungsmittel. CARNELLEY's Regel gestattet noch den weiteren Schlufs, dafs auch in dem Falle, wo sich die Löslichkeit nicht so einfach zeigt, das Kurvengesetz gleichbleibt. Die von CARNELLEY (JCh. **88**. 782—802) für die Löslichkeit von m- und p-Nitroanilin gelieferten Daten führen auf molekulare Mengen bezogen zu der Gleichung: $\frac{dy}{dt} = Ny$. Bei gleichem Abstande von der Schmelztemperatur erscheinen also die Kurvenabschnitte, welche die Löslichkeit der Körper als Funktion der Temperatur darstellen, als Abschnitte einer und derselben logarithmischen Kurve. Fafst man diese Kurvenabschnitte als Gerade auf, so müssen sie sich in einem Punkte schneiden. Dieser Ausgangspunkt der Geraden liegt in der Nähe des F. der Körper. Als Beleg dient folgende Tabelle der Löslichkeit von m-Nitroanilin (*Pm*) u. p-Nitroanilin (*Pp*) in verschiedenen Lösungsmitteln, worin der Parameter *N* nahezu konstant (im Mittel 0,0071) ist. $\left(y = \frac{Pm + Pp}{2}\right)$.

Lösungsmittel	$\frac{dy}{dt}$	N
C_6H_6	0,515	0,0064
C_7H_8	0,788	0,0077
C_9H_{12}	0,848	0,0074
$CHCl_3$	0,333	0,0076
CCl_4	3,030	0,0063
CS_4	4,515	0,0072.

(Ž. **22**. I. 64—67.) JANEČEK.

A. Sabanejeff, *Kryoskopische Untersuchung der Kolloide. Bestimmung des Molekulargewichtes von Kolloiden nach Raoult's Methode* (vergl. **90**. I. 510). I. Zweck der vorliegenden Unters. war die Aufklärung der Frage, ob lösliche Kolloide den Gefrierpunkt erniedrigen u. ob RAOULT's Methode für sie Anwendung finden könne. 1. Kolloidale *Wolframsäure*, $H_2W_3O_9$, nach GRAHAM's Vorschrift dargestellt, gab in neun Versuchen Gefrierpunktserniedrigungen, aus welchen sich das Molekulargewicht im Minimum 679, im Maximum zu 995 berechnet (theoretisch für $H_2W_3O_9$: 714). Wenn sich also auch aus diesem Resultate der Hydratationsgrad der Säure nicht erschliefsen läfst, so steht doch fest, dafs sie eine Triwolframsäure ist. 2. Kolloidale *Molybdänsäure*, im Vakuum zu gummiartigen, hygroskopischen Blättchen eintrocknend, enthielt in diesem trockenen Zustande 11,2% H_2O; nach fünfwöchentlichem Stehen über H_2SO_4 im Vakuum enthielt die gepulverte Masse noch 6,99% H_2O. Ihre Löslichkeit ändert sich mit dem Mafse der Trockenheit u. ähnelt die Säure in diesen Eigenschaften den mehr typischen Kolloiden, wie sie VAN BEMMELEN studiert hat. Auch sie dürfte keine konstante Zus. haben. Die Gefrierpunktsdepression führte in zwei Verss. zu dem Molekulargewichte 608 u. 631, für $(MO_3)_4$ berechnet sich 576, so dafs die Säure als Tetramolybdänsäure anzusehen ist. Damit steht im Einklange, dafs ULLIK die Säure aus einem tetramolybdänsauren Salze dargestellt hat. Vf. glaubt daher auch annehmen zu dürfen, dafs LEFORT's Triwolframate eine mit der obigen identische Säure geben würden, dafs hingegen SCHEIBLER's lösliche Metawolframsäure ein davon verschiedenes Molekulargewicht besitze. 3. Für *Glykogen* berechnet sich das Molekulargewicht aus der Depression in zwei Verss. zu 1545, 1625; ber. für $(C_6H_{10}O_5)_{10}$: 1620. Auch chemische Daten stimmen mit letzterer Formel überein. Bei 115° getrocknetes Glykogen löst sich in lauwarmem W. fast vollständig. Diese Lsg. wurde mit A. gefällt, mit Ä. gewaschen, bei gewöhn-

licher Temperatur getrocknet, und gab sodann eine $1^1/_2$ mal gröfsere Depression, also ein $1^1/_2$ mal geringeres Molekulargewicht. Die von manchen Autoren beobachtete Verschiedenheit in den Eigenschaften des Glykogens stehen damit vielleicht im Zusammenhange. 4. Kolloidale *Kieselsäure*, nach GRAHAM dargestellt, zeigte sich in Lsgg. sehr wenig haltbar, um so weniger, je konz. die Lsg. ist. Vf. gelang es auf andere Weise, haltbarere u. konzentriertere Lsgg. zu erhalten, worüber separat ausführlicher berichtet werden wird. Die Depression betrug jedoch bei den Lsgg. nur etwa 0,002°, also weniger, als die Versuchsfehler bedingen können. Jedenfalls ist das Molekulargewicht der Säure ein überaus hohes, u. wenn auch aus den Verss. nicht berechenbar, so doch (einen Versuchsfehler von 0,005° angenommen) gröfser als 49000, d. h. für die Formel $(SiO_2)_n$ ist n jedenfalls gröfser, als 800 u. höchst wahrscheinlich kleiner als 1600. 5. Kolloidales *Eisenhydroxyd* konnte nicht chlorfrei erhalten werden; die reinsten Lsgg. entsprachen der Formel $Fe_2Cl_6.116Fe_2(OH)_6$. Die auf Vfs. Veranlassung von A. W. SPERANSKY gemachten Depressionsbestimmungen u. Analysen führten zu folgenden Resultaten:

	Aus d. Depress. ber. Molekulargew.	Theor.
$Fe_2Cl_6.16Fe_2(OH)_6$	3400	3749
$Fe_2Cl_6.24Fe_2(OH)_6$	5351	5461
$Fe_2Cl_6.25Fe_2(OH)_6$	5788	5675
$Fe_2Cl_6.29Fe_2(OH)_6$	7158	6531
$Fe_2Cl_6.40Fe_2(OH)_6$	7917	8885.

Indessen ist die beobachtete Depression fast ausschliefslich auf Rechnung des Fe_2Cl_6 zu setzen u. das Molekulargewicht des Eisenhydroxydes überaus grofs anzunehmen. Nimmt man die Depressionen in obigen Fällen wirklich als vom Fe_2Cl_6 stammend an, so berechnet sich daraus das mittlere Molekulargewicht zu 300, theor. für Fe_2Cl_6: 325. Aus RAOULT's Verss. ist bekannt, dafs reine wss. Lsgg. von Fe_2Cl_6 eine etwa sechsmal gröfsere Depression geben, als wie sie dem Molekül Fe_2Cl_6 entspräche. Doch ist das für solche Lsgg. aus der Dissociation erklärlich. Überschufs von Eisenhydroxyd scheint somit die Dissociation zu hindern. Auch die Elektrizitätsleitfähigkeit nahm nach SPERANSKY's Verss. in solchen Lsgg. mit abnehmendem Chlorgehalte ab; das reine kolloidale Eisenhydroxyd scheint somit kein Leiter zu sein, was a priori sehr glaubwürdig ist. 6. *Eieralbumin* (streng nach V. MICHAILOW gereinigt), gab durchweg geringe, aber mefsbare Depression, auch waren die Resultate recht übereinstimmend. Der niedrigste Wert führt zum Molekulargew. 148 × 90, bei einer Genauigkeit bis 25%, u. unter der Annahme absoluter Reinheit. Da aber diese Annahme kaum vollends zu recht besteht, so dürfte das Molekulargewicht kaum mit weniger als 15000 angenommen werden dürfen. Keineswegs ist es besonders grofs. Auch gehört Albumin (wie Wolframsäure, Molybdänsäure u. Glykogen) zu den beim Gefrieren der Lsgg. sich nicht unl. ausscheidenden Kolloiden.

II. Die oben verzeichneten Verss. mit *Eieralbumin* wurden mit Eintritt der kalten Jahreszeit fortgesetzt. Bei Wiederinangriffnahme der Unterss. ging Vf. von der Ansicht aus, dafs die Lsgg. von Kolloiden wirkliche Lsgg. seien u. dafs sich ihre besonderen Eigenschaften auf das hohe Molekulargewicht der Kolloide zurückführen lassen. Zu von denen des Vfs. vollkommen abweichenden Resultaten gelangte PATERNÒ (**90**. I. 75), der für Tannin zu einer 8—10 mal u. für Gallussäure zu einer 109 mal gröfseren Formel gelangt, als es die empirischen Formeln $C_{14}H_{10}O_9$ u. $C_7H_6O_5$ sind u. daraus die Unanwendbarkeit des RAOULT'schen Gesetzes für diese Körper ableitet. Die essigs. Lsgg. dieser Körper führten aber zu den normalen Werten, u. nimmt daher PATERNÒ an, dafs die kolloidalen Eigenschaften nicht den Molekülen zukommen, sondern vom Lösungsmittel abhängen. Vf. führt aber aus,

dafs sich in PATERNÒ's Berechnung der Werte für Gallussäure ein Rechenfehler eingeschlichen hat, der das Molekulargewicht fast 100 mal gröfser erscheinen läfst. Dies bewog Vf. zunächst, die Verss. mit Tannin u. Gallussäure aufzunehmen. *Gallussäure* (bei 120° getrocknet) führte in wss. Lsg. zum Molekulargewichte 166, in essigsaurer Lsg. zu 168; für $C_7H_6O_5$ berechnet es sich zu 170. Käufliches (etwas gallussäurehaltiges) *Tannin* führte in wss. Lsg. bei Konzentrationen von 0,822—3,773 zu dem durchschnittlichen Molekulargewichte 1104 [theoretisch für $(C_{14}H_{10}O_9)_4$: 1288]. Konzentriertere Lsgg. sind nicht zu gebrauchen, da die Löslichkeit des Tannins bei 0° eine sehr unbedeutende ist u. eine 4%ige Lsg. sich dann schon trübt. Hierin liegt auch der Grund der abweichenden Zahlen PATERNÒ's. In essigs. Lsgg. (Konz. 0,9911—4,9988) ergab sich das Molekulargewicht durchschnittlich zu 1113. Nach LÖWE sorgfältig gereinigtes Tannin ergab in Eisessiglsg. das Molekulargewicht 1322. PATERNÒ's Tannin scheint nicht trocken gewesen zu sein. Die gegenwärtige empirische Formel des Tannins, als richtig angenommen (was jedoch noch bestätigungsbedürftig ist), wäre Tannin als Oktogallussäure, $C_{56}H_{34}O_{33} + 3H_2O$, zu betrachten: $8C_7H_6O_5—7H_2O = C_{56}H_{34}O_{33}$. (Ž. **21**. I. 515—25; **22**. I. 102—7. Moskau.) JANEČEK.

Anorganische Chemie.

P. Lazarew, *Über die gegenseitige Verdrängung der Halogene.* Auf BEKETOW's Vorschlag untersuchte Verfasserin die Einw. von Halogenen auf die Halogenmetalle der ersten Gruppe bei Ggw. indifferenter Lösungsmittel. Als solches wurde anfänglich Benzol genommen, doch zeigte es sich, dafs dasselbe bei Zuthat von Salz durchaus nicht indifferent ist (siehe folg. Mitteil.), weshalb alsdann nach CCl_4 gegriffen wurde. Die Verss. geschahen in zugeschmolzenen Röhren bei gewöhnlicher Temperatur derart, dafs das jeweilige Salz mit gewogenen Mengen Jod oder Brom u. mit CCl_4 im Rohre bei Lichtabschlufs längere Zeit gehalten u. dann der Inhalt analysiert wurde. NaCl u. KCl zeigten dabei nicht die geringste Veränderung durch das Halogen. BEKETOW's Ansicht, dafs eine solche Einw. von der Temperatur abhänge, erscheint hiermit bestätigt. (Ž. **22**. I. 383—85. Lab. d. k. Akad. d. Wissensch. St. Petersburg.) JANEČEK.

A. Potilitzin, *Über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Strontiumbromates und über die Verdrängung des Sauerstoffes durch Brom.* Das wasserfreie Strontiumbromat beginnt sich schon bei 240° zu zers., ohne zu schmelzen. Das Erhitzen geschah in einerseits zugeschmolzener Glasröhre in WOOD'scher Legierung, wobei in einigen Fällen ein mäfsiger Luftstrom durch ein bis an den Boden der Röhre reichendes enges Glasröhrchen unterhalten wurde, um das bei der Zers. auftretende freie Br zu entfernen. Die Versuchstemperaturen waren 251—287°. Bei gleich gehaltener Temperatur war die Zersetzungsgeschwindigkeit in der Anfangsperiode eine ganz unbedeutende, stieg sodann rasch, um später wieder zu fallen. Der Verlauf war nicht immer ein regelmäfsiger. In einigen Fällen wuchs die Geschwindigkeit allmählich bis zu einer bestimmten Gröfse u. nahm dann wieder ab. In anderen Fällen waren zwei Perioden des Zu- u. Abnehmens bemerkbar, ähnlich, aber in schwächerem Mafse, als bei $Ba(ClO_3)_2$. Bei letzterem tritt die Periode des zweiten Maximums dann ein, wenn etwa die Hälfte des Salzes zersetzt ist; bei dem Sr-Salze war dies nicht immer bemerkbar, dennoch entspricht auch bei diesem das Maximum bestimmten Temperaturen u. fällt beiläufig mit dem Zerfalle des dritten u. vierten Viertels des Salzes zusammen. Bei 251—252° ist die Zers. eine so allmähliche, dafs sich diese Periode sehr in die Länge zieht; bei höheren Temperaturen (287°) folgen einander die beiden Perioden im Verlaufe von 10 Minuten. Die Zersetzungsgeschwindigkeit wächst auch mit der Temperatur. Bei 251—252° ist die Zers. (von 0,802 g Salz) in

8 Stdn. 15 Min. beendet, u. die gröfste Geschwindigkeit entspricht (für 10 Min.) einem Gewichtsverluste von 1,51%; bei 265° war die Gesamtdauer (für 0,540 g) 3 Stdn. 10 Min., die gröfste Geschwindigkeit 6,2%; bei 269—270° die Gesamtdauer (für 0,749 g) 1 Stde. 30 Min., die gröfste Geschwindigkeit 13,5%; bei 271° die Gesamtdauer (für 0,9855 g) 1 Stde. 30 Min., die gröfste Geschwindigkeit 14,1, bei 287° endlich die Gesamtdauer (für 0,570 g) 32 Min., die gröfste Geschwindigkeit 21,5%. Die Zersetzungsprodd. sind $SrBr_2$, SrO, O_2 u. Br_2, u. scheinen somit neben dem Proz.: $Sr(BrO_3)_2 = SrBr_2 + 3O_2$ noch die Nebenprozz.:

$$2Sr(BrO_3)_2 = 2SrO + 2Br_2 + 5O_2$$
$$Sr(BrO_3)_2 + Br_2 = SrBr_2 + Br_2O_6 + O$$
$$SrBr_2 + O = SrO + Br_2$$

zu verlaufen. Der Sauerstoff der Luft nimmt an der Verdrängung von Br, d. h. an der Oxydbild. keinen merklichen Anteil, wohl ist aber die Temperatur dabei von bedeutendem Einflusse, insofern sich nämlich bei niedrigeren Temperaturen, also langsamer verlaufendem Prozesse, mehr SrO u. freies Br_2 bildet, als bei höheren Temperaturen. Vf. macht darauf aufmerksam, dafs auch beim Zers. von Chloraten freies Cl neben Metalloxyd auftritt, wenn auch in geringerer Menge, u. bestreitet die Richtigkeit der Auffassung des Prozesses seitens SPRING u. PROST (**89**. I. 567) als:

$$\text{I. } 2MeClO_3 = Me_2O + Cl_2O_5$$
$$\text{II. } 2Cl_2O_5 = 2Cl_2 + 5O_2$$
$$\text{III. } Me_2O + Cl_2 = 2MeCl + O.$$

(Ž. **22**. I. 454—69. Univ.-Lab. Warschau.) JANEČEK.

L. Amat, *Unterphosphorige, phosphorige und Unterphosphorsäure.* Diese Säuren unterscheiden sich durch die O-Mengen, welche sie binden müssen, um Phosphorsäure zu geben. Man kann zu diesem Zwecke Quecksilberchlorid oder Kaliumpermanganat anwenden. Das erstere wurde von ROSE zur Analyse der unterphosphorigen und phosphorigen Säure angewendet, ist aber noch nicht auf die Unterphosphorsäure angewendet, da man annimmt, dafs diese Säure ohne Einw. auf das $HgCl_2$ ist; PÉAN DE SAINT-GILLES hat konstatiert, dafs die unterphosphorige Säure sich nur unvollständig durch Permanganat oxydiert, und hält es für fraglich, ob diese unvollständige Oxydation nicht auf die Existenz einer anderweiten Oxydationsstufe P_2O_7 hindeute. Seit diesen Verss. ist die Zus. der Unterphosphorsäure mittels Permanganat durch SALZER (**82**. 148) bestimmt worden. Da diese Säure weniger reduzierend wirkt als die phosphorige und unterphosphorige Säure, so müssen sich die letzteren nur um so leichter durch Permanganat oxydieren lassen. Zweck der Arbeit des Vf. ist es nun, zu zeigen, dafs die Unterphosphorsäure mittels $HgCl_2$ und die phosphorige und unterphosphorige Säure mittels Permanganat untersucht werden kann. Operiert man in der Wärme und in saurer Fl., so giebt das $HgCl_2$ mit Unterphosphorsäure einen Nd. von Chlorür. Unter diesen Umständen, wahrscheinlich infolge einer Spaltung in phosphorige Säure und Phosphorsäure ist die Umwandlung der Unterphosphorsäure in Phosphorsäure vollständig. Die Oxydation der phosphorigen und unterphosphorigen Säure durch Permanganat ist um so rascher, je konzentrierter die angewandten Lsg. sind, je saurer die Fl., und je höher die Temperatur ist. Verfährt man in der Wärme, so können kleine Mengen des Permanganats zers. werden, verfährt man bei gewöhnlicher Temperatur und in verd. Lsg., so kann die Oxydation unvollständig sein. Man mufs daher die nötigen Bedingungen sorgfältig einhalten. Vf. wendet nun Permanganatlsg. an, welche äquivalent ist mit einer Lsg. von 63 g krystallisierter Oxalsäure pro Liter, und giebt im übrigen genaue Anweisung über die anzuwendende Menge Fl., den Zusatz von Säure, die Temperatur etc. (Cr. **111**. 676—79. [10/11. 90.]) SACHSSE.

W. Müller, *Über Pflanzenblutkohle. Ein neues Reinigungsmittel.* Dieselbe wird erhalten durch vorsichtige Calcination alk. Laugen, wie sie beim Behandeln von Holz und ähnlichen Stoffen in der Wärme unter hohem Druck mit stark alk. Fl. entstehen. Die Säfte, das „Blut", der Pflanzen werden hierbei gel., während die Cellulose unangegriffen (? der Ref.) bleibt, u. man erhält aus diesem alk. Extrakte ein ganz äquivalentes Prod., wie durch Verkohlen von Blut mit K_2CO_3. Die absorbierenden Eigenschaften dieser Kohle sind von P. Degener entdeckt, welcher ein geeignetes Reinigungsverf. für das Rohmaterial ausfindig machte. Das Präparat soll der besten tierischen Blutkohle vollkommen gleichwertig u. zehnfach billiger als diese sein. Die Regenerierung von längere Zeit gebrauchter Pflanzenblutkohle geschieht durch Behandlung mit reiner HCl, Glühen u. nachheriges Auswaschen. Fll., welche mit dieser Kohle geklärt werden sollen, dürfen eine höhere Alkalinität, als 0,04 g CaO in 100 g Fl. entspricht, nicht besitzen, sauere Rk. dagegen steht der Klärung nicht im Wege. Zusätze von 0,5—1 ‰ zu moderig riechendem W. machen dieses zur Dest. tauglich; 0,5 ‰ zu trübem Wein gegeben, wirken klärend wie Hausenblase. Vf. empfiehlt die Anwendung der Pflanzenblutkohle bei schwer filtrierbaren Tinkturen, heifsen Sirupen, zum Entfärben von rohem Olivenöl, von durch Lagern in Holzfässern gelb gewordenem A., zum Reinigen von Honig, von Glycerinen nach vorangegangener Behandlung mit $MgCO_3$ u. CaO, zum Entfärben von Ammoniak, Vaselin, Harn, Tannin etc. Kurzum für alle diejenigen praktischen Zwecke, bei denen man sich bisher der tierischen Blutkohle oder anderer kostspieliger Reinigungsmittel bediente. Ganz besonders wertvoll hat sich die vegetabilische Kohle bei der Entfärbung von Tannin erwiesen, da die tierische Kohle fast durchweg Spuren Fe enthält, die sich nur mühsam entfernen liefsen. Bei Alkaloïdlsgg. u. überhaupt solchen Fl., welche durch Kohle leicht resorbierbare, wirksame Stoffe enthalten, ist nur ein geringer Zusatz von Kohle zu machen. Bei Stoffen, denen die Kohle das Aroma entzieht, wie z. B. Honig, hat Vf. die Kohle mit Ä extrahiert u. den Ä.-Rückstand mit dem gereinigten Prod. wieder vereinigt. — Es scheint, dafs die Pflanzenblutkohle als Substitut der tierischen Blut- u. Knochenkohle eine Bedeutung erlangen wird. (ApZ. 5. 714. [Nov. 1890.] Braunschweig.) Hefelmann.

A. Potilitzin, *Über die Darstellung des Lithiumbromats.* (Vorl. Mitt.) Das Salz wurde aus Lithiumsulfat durch Behandeln mit einer heifsen Lsg. von Bariumbromat erhalten. Es krystallisiert aus dieser Lsg. bei gew. Temp. wasserfrei in Form von lichtbrechenden, dem Anscheine nach rhomb., luftbeständigen Pyramiden. Diese Krystallisation erfolgt erst aus übersättigter Lsg., u. es lagern sich daher in der ausgedrückten Masse beim Trocknen zwischen den Krystallen Kryställchen eines wasserhaltigen Salzes ab. Bringt man davon Körnchen in die vom wasserfreien Salze abgegossene Mutterlauge, so scheiden sich daraus lange, dünne, schiefwinkelige Blättchen des wasserhaltigen Salzes $LiBrO_3.H_2O$ ab. Diese Krystalle gehören wahrscheinlich dem rhombischen oder monokl. Systeme an, verwittern nicht, sondern sind hygroskopisch. (Ž. 22. I. 391—92.) Janeček.

D. Vitali, *Einwirkung von Silberoxyd auf Salze.* Gay. Lussac hat bereits beobachtet, dafs Silberoxyd aus Lsgg. von Kupfernitrat Kupferoxydhydrat frei macht und hat darauf eine Methode zur Darst. resp. Reindarst. des Silbers aus Kupfersilberlegierungen gegründet. Dieser und anderen Beobachtungen, welche für die stark basische Natur des Silberoxyds sprechen, fügt d. Vf. noch die von ihm festgestellten Beobachtungen hinzu, dafs Silberoxyd auch aus den Nitraten von Quecksilberoxydul u. -oxyd, Eisenoxydul u. -oxyd, Zink- u. Aluminiumsulfat die entsprechenden Oxydhydrate abscheidet und die genannten Salze vollständig zers. Fast vollständig ist die Zers. bei den Nitraten von Kobalt u. Nickel, teilweise nur bei den Sulfaten von Kadmium u. Mangan und sehr gering bei den Sulfaten von Magnesium u. Calcium.

Dagegen werden Gold u. Platin aus ihren Chloridlsgg. vollständig abgeschieden, und die Filtrate enthalten weder eines dieser Metalle, noch Silber. Auch Antimonsalze (Brechweinsteinlsg.) werden durch Silberoxyd zers. Eigentümlich ist das Verhalten des Zinnchlorürs gegen Silberoxyd. Läßt man beide Körper in der Wärme auf einander einwirken, so nimmt das Gemisch allmählich eine violette Farbe an, und Vf. vermutet darin die Anwesenheit von Silberchlorür: $SnCl_2 + 2 Ag_2O + H_2O = 2 Ag_2Cl + SnO_3H_2$. Behandelt man nämlich den ausgewaschenen Nd. mit HCl, so enthält die Lsg. Zinn, der von der HCl ungelöste violette Rückstand wird mit Ammoniak übergossen dunkel und besteht aus Silber, während die ammoniakalische Lsg. auf Zusatz von Salpetersäure Chlorsilber ausscheidet. Kocht man ein Gemenge von Silberoxyd mit Quecksilberchlorür u. W., so wird dasselbe erst gelb, dann grün. Die Färbung rührt her von der Mischung von Quecksilberoxyd und Silberchlorür: $HgCl + Ag_2O = HgO + Ag_2Cl$. Erwärmt man Schwefelblei und Silberoxyd mit wenig W., so enthält die rückständige M. Bleioxyd. Schwefelarsen wird nicht entsprechend zers. Wenn das Silberoxyd so leicht Metallsalze zers., so ist es natürlich, daß es ebenso leicht Salze der Alkaloide zers., wie sich an den Sulfaten von Morphin, Chinin und Strychnin nachweisen läßt. (Or. **13.** 335—40. Okt. 1890.) SACHSSE.

Raoult Varet, *Kadmiumquecksilbercyanide.* I. *Quecksilberkadmiumjodocyanid*, HgCy. CdCy. HgJ. 7HO. Durch Einw. von Cyanquecksilber auf eine konz. Lsg. von Jodkadmium darstellbar. An der Luft sehr veränderlich, l. in W. u. Ammoniak. Erhitzt man das Salz mit einer Lsg. von Kupfersulfat, so entwickelt sich Cyan, und es bildet sich ein Nd. von Cu_2Cy. HgJ, woraus folgt, daß nicht alles Cyan mit dem Hg verbunden ist, denn Vf. hat gefunden, daß Kadmiumcyanid durch O-Salze des Cu zersetzt wird, während $HgCy_2$ unter diesen Umständen nicht angegriffen wird. II. *Quecksilberkadmiumbromocyanide.* Je nachdem man verfährt, erhält man Hg_2Cy_2. CdBr.4,5HO, wenig an der Luft veränderlich, ll. in W. und Ammoniak, oder HgCy. CdBr.3HO, weniger l. in W. und Ammoniak als das vorige. III. *Quecksilberkadmiumchlorocyanide*, $HgCy.CdCl_2$,HO, kleine Krystalle, welche in W. und Ammoniak l. sind. (Cr. **111.** 679—81 [10/11.* 90.].) SACHSSE.

Abraham Hirsch, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Arsenate des Kupfers.* Kupferarsenate waren bisher nur wenig bekannt. BERZELIUS erhielt die Verb. $2 CuO.As_2O_5$, DEBRAY die Salze $2 CuO.H_2O.As_2O_5 + 3 H_2O$; $3 CuO.As_2O_5 + 4 H_2O$ u. $4 CuO.As_2O_5 + H_2O$, SALKOWSKI ein zwischen $2 CuO.A_2O_5$ und $3 CuO.As_2O_5$ stehendes Salz, FRIEDEL u. SARASIN das DEBRAY'sche Salz $4 CuO.As_2O_5 + H_2O$, Olivenit, u. COLORIANO das dreibasische Salz, das zwei- u. vierbasische Kupferarsenat. Vf. wandte bei seinen Verss. fast ausnahmslos Dinatriumarsenat an, von Cu-Salzen benutzte er $CuCl_2$, $CuSO_4$ u. $Cu(NO_3)_2$. Die erhaltenen Ndd. waren alle hellblau, wurden jedoch beim Erhitzen auf ca. 120° mattgrün. Die stets sauren Filtrate enthielten stets viel Cu u. gaben beim Sd. oder auf Zusatz von Na-Acetat Ndd. Alle diese Verbb. konnten, u. dies ist das wichtigste Ergebnis der Arbeit, beim Auswaschen zuerst mit k. u. darauf mit h. W. (von 80°) in ein Tetrakupferarsenat von weißer Farbe übergeführt werden.

1) *Tetrakupferarsenat.* Das von DEBRAY aus Trikupferarsenat u. $Cu(NO_3)_2$, von FRIEDEL u. SARASIN durch Erhitzen der sauren Fl., aus $CuCO_3$ u. H_3AsO_4 bei 150° u. von COLORIANO durch Behandlung des Trikupferarsenats mit w. W. dargestellte Salz erhielt Vf. durch Einw. von Dinatriumarsenat auf überschüssiges $CuCl_2$ in konz. Lsgg. $4 CuO.As_2O_5 + H_2O$, weiß, sehr beständig, wird durch $AgNO_3$ nicht zers., wird beim Stehen mit Na_2HAsO_4 unter Aufnahme von As_2O_5 u. Na_2O blau. Konstitution: (CuOH) $CuAsO_4$. Vf. erhielt auch ein Salz (CuOH) $CuAsO_4 + 3,5 H_2O$. — 2) *Trikupferarsenat* stellte Vf. sowohl durch Zusatz von Na-Acetat zu dem Filtrat einer Fällung von Na_2HAsO_4 mit überschüssigem $CuSO_4$ wie auch durch Be-

handlung von $CuCl_2$ mit Trisilberarsenat dar; die Darst. durch Fällen eines l. Arsenats mit einem l. CuSalze mifslang. 3) *Kupfer-Natron-Arsenate.* $2\,Cu_3As_2O_8$ + NaH_2AsO_4 + $5\,H_2O$ aus Na_2HAsO_4 u. überschüssigem $CuSO_4$ erhalten; ferner $6\,Cu_3As_2O_8$ + $2\,NaH_2AsO_4$ + Na_2HAsO_4 + $13{,}5\,H_2O$, bezw. + $33{,}5\,H_2O$, bezw. + $16\,H_2O$ aus $CuSO_4$ u. überschüssigem Na_2HAsO_4. Bei einem sehr bedeutenden $CuSO_4$-Überschufs entstand die Verb. $5\,CuO.\,2\,As_2O_5$. Endlich die Salze: $6\,Cu_3As_2O_8$ + $2\,Na_2HAsO_4$ + $19\,H_2O$ u. $4\,Cu_3As_2O_8$ + Na_2HAsO_4 + $11\,H_2O$, aus $Cu(NO_3)_2$ u. überschüssigem Na_2HAsO_4. Bei Überschufs von $Cu(NO_3)_2$ entstanden die Verbb. $5\,CuO.\,2\,As_2O_5$ u. $8\,CuO.\,3\,As_2O_5$. 4) *Die Salze* $5CuO.2As_2O_5$ und $8CuO_5.3An_2O_5$. Dieselben stehen zwischen den Di- u. Trikupferarsenaten und entsprechen den „kombinierten" Phosphaten ERLENMEYER's. Erstere Verb. besteht aus 1 Mol. Di- und 1 Mol. Triarsenat, letztere Verb. aus 2 Mol. Triarsenat u. 1 Mol. Diarsenat. Darst. sub 3 erwähnt. 5) *Apatitähnliche Verbb.* Vf. erhielt durch Fällung zwischen $CuCl_2$ u. Na_2HAsO_4 in verd. Lsgg. die Verbb. $3\,Cu_3As_2O_8$ + $2\,NaCl$ + $13{,}5\,H_2O$, bezw. $17{,}5\,H_2O$; $5\,Cu_3As_2O_8$ + $3\,NaCl$ + $19\,H_2O$, bezw. $23\,H_2O$ u. $2\,Cu_3As_2O_8$ + $NaCl$ + $7{,}5\,H_2O$. Von den beiden letzten Verbb., die aus der ersten durch die zers. Einw. von W. entstehen, ist vermutlich nur $2\,Cu_3As_2O_8$ + $NaCl$ eine chem. Verb., das zweite Salz ist wahrscheinlich ein Gemenge des ersten u. dritten Salzes. Cl ist in Form von NaCl u. nicht als Kupferoxychlorid vorhanden, da $AgNO_3$, welches sich mit letzterem in AgCl, CuO u. $Cu(NO_3)_2$ umsetzt, kein Cu fällte, und weil Na_2HAsO_4, wie Vf. ermittelte, auf Kupferoxychlorid einwirkt. — Zum Schlufs stellt Vf. sowohl die künstl. dargest. als auch die in der Natur vorkommenden Verbb., die den oben angeführten Typen entsprechen, übersichtlich zusammen. (Diss. Halle a/S. Berlin PHILIPP's Labor.) HEFELMANN.

Organische Chemie.

G. Gustavson, *Reaktionen in Gegenwart von Chlor- und Bromaluminium.* FRIEDEL u. CRAFTS haben bekanntlich gezeigt, dafs man bei Ggw. von Chloraluminium leicht die Substitution des Benzolwasserstoffes durch Fettradikale aus ihren Cl-Verbb. erzielen kann. Als vermittelnde Ursache dieser Rk. wurde die Existenz einer metallorganischen Verb., $C_6H_5Al_2Cl_5$, angenommen, die bis jetzt indes noch nicht isoliert werden konnte. Die Hypothese von FRIEDEL u. CRAFTS bleibt also bis jetzt nicht nur ohne jede faktische Unterlage, sondern schliefst in sich Widersprüche, weil die Existenz von Verbb., welche nach der Hypothese sich bilden sollen u. in grofsen Mengen sich anhäufen können, nicht bewiesen ist. Etwas früher, als FRIEDEL u. CRAFTS das Chloraluminium in die Wissenschaft eingeführt haben, hat Vf. gezeigt, dafs Bromaluminium ein ausgezeichnetes Mittel darbietet, um leicht Brom an Stelle von Benzolwasserstoff in aromatische Kohlenwasserstoffe einzuführen. Vf. war dabei zu der Überzeugung gekommen, dafs die Ursache aller dieser Rkk. durch die Anwesenheit von Verbb. des Chlor- u. Bromaluminiums mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen bedingt ist. Die Bildung dieser Verbb. (z. B. $AlCl_3 3C_6H_6$. $AlCl_3 3C_7H_8$) ist die erste u. unumgängliche Phase der untersuchten Rkk. Die genannten Verbb. sind sehr reaktionsfähig u. gehen unmittelbar Umsetzungen ein mit Chloriden u. Bromiden der Fettalkohole mit Br etc. FRIEDEL u. CRAFTS haben auf diese Theorie mit einigen Bemerkungen geantwortet, welche indessen Vf. mit Bezug auf frühere Arbeiten (**78**. 614) u. gestützt auf eine neuere Unters. einer Verb. $AlCl_3 3C_7H_8$ zurückweist. (Jpr. [2.] **42**. 501—7. 7/11. [Aug.] 90. Moskau.) SACHSSE.

M. J. Konowalow, *Das Nononaphten und seine Derivate.* Ausführliches zu der bereits angezeigten (**90**. I. 426. 585) Mitteilung. (Ž. **22**. I. 4—23. 118—48.) JANEČEK.

Carl Hell u. **Mejer Wildermann**, *Einwirkung von alkoholischem Cyankalium auf die Halogenderivate des Amylens.* Die diprimären Alkylenbromide können nach Henry (**85.** 328) ziemlich glatt in Dinitrile übergeführt werden, nicht so die der Isoverbb. Vff. untersuchten deshalb Amylenchlorid und erhielten bessere Ausbeuten, sie fanden weiter, daſs die Bildung von Huminsubstanz bei der Rk. dadurch veranlaſst wird, daſs unter der Einw. von Cyankalium Halogenwasserstoff abgespalten wird. Erhitzt man nämlich KCN mit A., so bleibt die Fl. farblos, fügt man HCl zu, so tritt Huminbild. ein.

Auf *Tribrompentan* wirkt KCN leicht ohne Huminbild., die Unters. der gebildeten bromfreien, zweibasischen sirupförmigen Säuren, $C_5H_{10}(COOH)_2$, ist noch nicht abgeschlossen. (B. **23.** 3210—15. 24/11. [1/11.] 90. Stuttgart. Organ. Lab. d. techn. Hochschule.) Wagner.

F. S. Kipping, *Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Fettsäuren.* (JCh. **57.** 980—88. — C. **90.** II. 545.) Arendt.

E. Klimenko, *Zur Geschichte der Parakrylsäure und Hydrakrylsäure.* Vor einiger Zeit hat Vf. Parakrylsäure beim Behandeln von β-Jodpropionsäure mit überschüssigem Silberoxyd erhalten. Da aber die Ausbeute eine sehr ungünstige ist u. anzunehmen war, daſs die Rk. durch den freigewordenen HJ hervorgerufen wird, versucht Vf. die Behandlung von Hydrakrylsäure mit Salzsäure. Die Rk. geht ganz glatt von statten, es genügt einfaches Abdampfen am Wasserbade bis zu einer gewissen Konz., worauf die Fl. in den Exsikkator über H_2SO_4 u. CaO gebracht wird, bis die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Die so gewonnene, aus heiſsem A. umkrystallisierte Parakrylsäure gab beim Erhitzen mit überschüssigem Brom β-Brompropionsäure, beim Erhitzen mit W. Hydrakrylsäure. Beim Behandeln der Hydrakrylsäure mit PCl_5 (1 Mol. : 2 Mol.) resultiert ein öliges Chlorid, das mit A. den β-Chlorpropionsäureäthylester liefert. (Ž. **22.** I. 100—102.) Janeček.

S. Tanatar und **Ch. Tschelebijew,** *Dilaktylsäure.* Beim Erhitzen von milchsaurem Calcium auf 240—280° erhielten Friedl u. Würtz ein Salz der Zusammensetzung $C_6H_8CaO_5$ u. bezeichneten es als das Salz der Dilaktylsäure, ohne die S. selbst, noch andere Salze derselben dargestellt zu haben. Vff. stellten nun aus dem in gleicher Weise erhaltenen Ca-Salze das Ag-Salz (amorpher Niederschlag, zl. in W., am Lichte bald dunkel werdend) dar u. daraus mit Jodmethyl in äth. Lsg. den Methylester der Dilaktylsäure als in W. unl. Fl. von schwachem Äthergeruche, bei 260° sd. Durch Zersetzen des Ca-Salzes mit Oxalsäure wurde die langsam krystallisierende freie Säure in Form von monokl. abgestumpften Prismen, in W., Ä., Chlf. u. Essigsäure ll., bei 105—107° schm., erhalten. Die Bestimmung der DD. ergab 3,06 statt 5,60, wahrscheinlich als Folge des Zerfalles in Anhydrid u. W., die mol. Gefrierpunktsdepression ist in essigs. Lsg. MD. = 41,47 u. 43,33, in w. Lsg. MD. = 25,03 u. 26,24. Dargestellt wurde noch das K- u. Zn-Salz. (Ž. **22.** I. 107—10.) Janeček.

S. Tanatar, *Neue Umwandlung von Maleïnsäure in Fumarsäure.* Vf. gelang eine Umwandlung dieser Säuren unter Bedingungen, welche den bek. Erklärungen Wislicenus' widerstreitet. Wird eine 10—30%ige Maleïnsäurelsg. 2 Stdn. lang im zugeschm. Rohre auf 200—220° erhitzt, so verwandelt sie sich ganz u. gar in Fumarsäure, die sich beim Erkalten ausscheidet. Bei 160° trat diese Umwandlung noch nicht ein. Die Auffassung, als ob dabei aus Maleïnsäure zunächst Äpfelsäure entstände und diese dann Fumarsäure liefere, ist durch die Thatsache widerlegt, daſs Äpfelsäure bei der gleichen Behandlung keine Fumarsäure liefert, vielmehr ganz unverändert bleibt. Auch das beim langen Erhitzen von Fumarsäure mit W. in unbedeutender Menge entstehende Prod. (A. Pictet, **82.** 51) giebt beim Erh. mit W. auf 220° keine Fumarsäure. — Vf. ist aber auch die Umwandlung von Maleïnsäure

in Fumarsäure beim 2 stdg. Erhitzen im Rohre auf 200° mit Ausschluſs von W. gelungen, u. zwar war auch hier die Umbildung eine totale. Die Maleïnsäure schmilzt dabei zunächst, u. beginnen sich sodann aus der geschm. M. lange nadelf. Krystalle auszuscheiden, bis sie ganz kryst. erstarrt. (Ž. **22**. I. 310—12. Chem. Lab. der neuruss. Univ. Odessa.) Janeček.

J. J. Kannonikow, *Über das spezifische Drehungsvermögen der Weinsäure u. ihrer Salze.* Vf. hat bereits früher (**91**. I. 6) gezeigt, daſs in der die Beziehung des Brechungs- zum Drehungsvermögen ausdrückenden Gleichung $\alpha = A\varphi - B$ die Konstanten A u. B in einem bestimmten Verhältnisse zu der spez. Drehung des gelösten Körpers stehen, insbesondere daſs: $[\alpha]_D = A.x = \frac{B}{y}$, wo x u. y von der Natur des Lösungsmittels abhängige Koeffizienten sind. Es ergiebt sich daraus die Möglichkeit der Best. des spez. Drehungsvermögens einer jeden opt. aktiven Substanz aus der Drehung ihrer Lösungen unter Ausschluſs jedweden Einflusses des Lösungsmittels, der Konz. u. D. der Lsgg. Vf. bediente sich dieser Methode zur Best. des spez. Drehungsvermögens der Weinsäure u. ihrer Salze. Für die Weinsäure wurde dasselbe $= + 14{,}46°$ gef. Die sauren Salze haben einen doppelt so groſsen Wert, wobei die Natur des den betr. Wasserstoff der S. vertretenden Radikals [Na, Li, K, NH_4, $NH_3C_2H_5$, $NH(C_4H_9)_2$ u. dgl.] keine Rolle spielt. Im Mittel beträgt die spez. Drehung von $C_4H_5(R)O_6 = + 24{,}48°$. Auch beim Einführen noch eines zweiten Radikals, d. h. bei der Bildung neutraler Salze erleidet die spez. Drehung eine Änderung; überall wurde die spez. Drehung von $C_4H_4(R)_2O_6 = + 30{,}44°$ gef. Die durch den Eintritt des zweiten Radikals bedingte Drehungszunahme beträgt also gerade halb so viel als die durch das erste Radikal verursachte (6° u. 12°). — Interessante Resultate bot die Unters. einiger Salze der Weinsäure mit org. Basen. Die Salze des Anilins, o- u. p-Toluidins u. Chinolins sind in A. unl.; bei der Unters. ihrer wss. Lsgg. wurde das spez. Drehungsvermögen überall gleich dem der freien S. gef., u. schlieſst Vf. daraus, daſs diese Salze in wss. Lsg. vollständig dissociiert sind. Wss. Lsgg. von weinsaurem Äthylamin u. Propylamin gaben die doppelten Werte (24,64°), die des weinsauren Amylamins, Diisobutylamins, Diamylamins und Triäthylamins wieder nur den einf. Wert der freien S. Für weins. Isobutylamin wurde $[\alpha]_D = 18{,}16°$ gef., d. h. der Mittelwert zwischen dem der S. u. der sauren Salze, d. h. hier ist die Dissociation auf halbem Wege stehen geblieben, u. die wss. Lsg. hat die Zusammensetzung:

$$2C_4H_6O_6(R'.NH_2) = C_4H_6O_6(R'.NH_2) + C_4H_6O_6 + R'.NH_2.$$

Diese Folgerungen finden eine Bestätigung in den Resultaten der Unters. alkoh. Lsgg. Solche Lsgg. geben für die Salze des Äthylamins, Propylamins u. Isobutylamins die Werte neutraler Salze, d. h. die Salze erleiden in alkoh. Lsg. keine Dissociation. Die Zers. beginnt hier erst mit dem Salze des Amylamins ($[\alpha]_D = 24{,}26°$), d. h. das Salz existiert in alkoh. Lsg. nur noch als saures Salz. Das gleiche gilt für das Salz des Diisobutylamins. Bei Diamylamin u. Triäthylamin geht die Zers. noch weiter, u. zwar erreicht sie die Hälfte ($[\alpha]_D = 18{,}37°$ u. 18,86°). (Ž. **22**. I. 369—75. Techn. Lab. Kasan.) Janeček.

A. Haller u. **A. Held**, *Synthese der Citronensäure* (vgl. **90**. II. 995). Man stellt zunächst den Acetondicarbonsäureäther dar. Zu diesem Zwecke bringt man 10 g γ-Cyanacetessigsäureäthyläther, die mit ihrem gleichen Gewicht wasserfreiem A. verd. sind, tropfenweise in 20 g absoluten A., der mit HCl gesättigt und durch Eis und Salz abgekühlt ist. Man braucht ungefähr zwei Stunden hierzu. Nach Vollendung dieser Operation läſst man unverweilt 5 ccm W. eintropfen und gieſst dann die Fl. in ihr Volum A. von 90°. Bei allen diesen Manipulationen muſs man die spontane Fällung von Chlorammonium vermeiden. Die mit A. verd. Fl. wird einige Mi-

nuten auf dem Wasserbade erwärmt, und nur in diesen Augenblicken darf ein reichlicher Absatz von Salmiak erscheinen. Sobald er sich zu vermehren scheint, gießt man das Gemisch in sein zwei- bis dreifaches Volum W. und erschöpft die Fl. mit Ä. Die äther. Lsg. wird mit W. gewaschen und dann abdestilliert, so daß man einen Teil des Prod. in seinem 2—3fachen Volum Ä hat. Die Lsg. enthält eine beträchtliche Menge des Acetondicarbonsäureäther, enstanden nach der Gleichung:

$$C_2H_5.CO_2.CH_2.CO.CH_2.CN + C_2H_5OH + HCl + H_2O = C_2H_5.CO_2CH_2.CO.CH_2.CO_2C_2H_5 + NH_4Cl.$$

Die rohe äther. Lsg. dieses Äthers wird in Eis und Salz abgekühlt, worauf man 5—6 g feingepulvertes Cyankalium zusetzt. Zu diesem Gemische fügt man tropfenweise eine konz. wss. Lsg. von HCl, welche dem Gewichte des angewandten KCy genau äquivalent ist. Der verschlossene Kolben wird dann 24 Stunden lang an einem kühlen Ort aufgestellt. Nach dieser Zeit wird filtriert und der Ä. weggetrieben. Der Rückstand enthält das Cyanhydrin:

$$C_2H_5.CO_2.CH_2.CO.CH_2CO_2C_2H_5 + CNH = C_2H_5.CO_2CH_2C\begin{cases}OH\\CH_2.CO_2C_2H_5.\\CN\end{cases}$$

Man erhitzt nun das Cyanhydrin am Rückflußkühler mit konz. HCl 2—3 Stunden lang, läßt dann abkühlen und trennt das abgeschiedene Chlorammonium von der Fl. Letztere wird auf dem Wasserbade erwärmt, um den Überschuß von HCl wegzutreiben, und der Rückstand mit überschüssigem Kali zum Sieden erhitzt. Die Lsg. enthält nunmehr Kaliumcitrat gemengt mit anderweiten Prodd. Um die Citronensäure zu isolieren, setzt man zu der neutralisierten Fl. Bleiacetat. Der gewaschene Bleiniederschlag wird in W. suspendiert mit H_2S zers. Man filtriert, konzentriert auf dem Wasserbade, verreibt den Rückstand mit feinem Sande und zieht mit Ä. aus. Der äther. Auszug giebt beim Verdunsten einen dicken Sirup, in welchem sich nach und nach Krystalle von Citronensäure bilden. Man reinigt dieselben, indem man sie in das Kalksalz überführt und dieses mit der theoretischen Menge Oxalsäure zers. Die Krystalle von Citronensäure haben die Form, den Geschmack und überhaupt alle Eigenschaften der natürlichen Säure, sie schm. bei 100°. Zus. der freien Säure $C_6H_8O_7 + H_2O$, des Kalksalzes $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 2\,H_2O$, und des Bleisalzes $(C_6H_5O_7)_2Pb_3$. 50 g des γ-Cyanacetessigsäureäthyläthers gaben 6,2 g reine Citronensäure, 4—5 g blieben ungefähr in den Mutterlaugen. (Cr. **111.** 682—85. [10/11.* 90.].) Sachsse.

L. Boutroux, *Über die Oxyglykonsäure.* (An. [6] **21.** 565—73. — C. **90.** II. 428.) Arendt.

H. und A. Malbot, *Wirkung von Isopropyljodid auf wässeriges Ammoniak in äquimolekularen Mengen bei 100°.* Nach früheren Verss. der Vff. (**90.** II. 782) ist dabei die Umwandlung in Monoisopropylaminjodid bei gewöhnlicher Temperatur u. nach langer Zeit eine vollständige. Bei 100° tritt dagegen schon Propylen auf. Hauptprod. ist auch hier Monoisopropylamin mit wenig Diisopropylamin. Vff. wollen weiter untersuchen, ob das Propylen ein Zersetzungsprodukt des Isopropyljodids durch Wärme ist, oder ob seine Bildung mit der Zerstörung und Reproduktion des Diisopropylamins bei Gegenwart von Isopropyljodid im Zusammenhange steht. (BPar. [3.] **4.** 632—33.) Sachsse.

H. und A. Malbot, *Wirkung von Isopropylchlorid auf wässeriges Ammoniak in äquimolekularen Mengen bei 140°.* Nach 24 Stunden langem Erhitzen ist die oben schwimmende Ätherschicht scheinbar noch unvermindert, außerdem erscheinen beim Abkühlen in der wss. Schicht Krystalle von Salmiak. 12 Stunden nachher ist die Verminderung der äth. Schicht wahrnehmbar, wenn auch unbeträchtlich. Beim Ab-

kühlen erfüllt sich die wss. Schicht nur teilweise mit Salmiakkrystallen, statt sie ganz auszufüllen und in die obenschwimmende äth. Schicht überzutreten, wie das bei den Isobutylaminen und Orthopropylaminen der Fall ist. Trotzdem hatte sich eine beträchtliche Menge Propylen gebildet. Die Operation war alsdann an ihrer Grenze, denn es blieb nur noch $^1/_9$ des angewandten Ammoniaks übrig. Die obenschwimmende Schicht betand aus freiem Mono- und Diisopropylamin neben Isopropylchlorid. In der wss. Lsg. findet man die Chlorhydrate dieser beiden Basen, von welchen das Monoisopropylamin vorherrschend ist. Es bilden sich also Mono- und Diisopropylamin zum Teil frei, zum Teil in Verb. Durch die Bildung freier Basen unterscheidet sich die Wirkung des Isopropylchlorids von der des Jodids, durch welche die Amine nur als Salze entstehen. Die Wirkung beider Äther ist dieselbe, aber ihre Energie ist verschieden. Weil die Affinität des Chlorids geringer als die des Jodids ist, bleibt ein Teil des ersteren unverändert, und ein Teil der Isopropylamine ist frei. In dieser Beziehung entfernt sich das Isopropylchlorid von dem Jodid und nähert sich den Orthopropyl-, Isobutyl- und Isoamylchloriden, welche freie Amine in großen Mengen geben. Ein wesentlicher Unterschied besteht aber darin, daß man leicht das Triorthopropylamin, Triisobutylamin und Triisoamylamin erhält, während man andererseits nicht über das Diisopropylamin hinausgehen kann. (BPar. [3.] **4.** 634—35.) SACHSSE.

Philippe A. Guye, *Active Amylderivate.* Das aktive Amylchlorid von der Formel $\substack{CH_3\\C_2H_5}>C<\substack{H\\CH_2Cl}$ ist durch ein einziges asymmetrisches C-Atom charakterisiert. Die Massen der vier den C sättigenden Gruppen sind: $H = 1$, $CH_3 = 15$, $C_2H_5 = 29$ und $CH_2Cl = 49{,}5$, von welchen die letztere die schwerste ist. Man kann sich diese Massen an den Ecken des Kohlenstofftetraeders konzentriert denken. Die verschiedenen in der CH_2Cl-Gruppe möglichen Substitutionen müssen, sobald sie der Gruppe eine höhere Masse als die der nicht modifizierten Gruppen bewahren, zu Amylderivaten führen, welche in demselben Sinne aktiv sind, wie das Amylchlorid. Vf. führt nun 40 Amylderivate auf, welche man aus dem Amylchlorid durch Substitution der CH_2Cl-Gruppe sich abgeleitet denken kann und nach dieser Substitution obiger Bedingung entsprechen, und die sämtlich, teils nach eigenen Bestimmungen des Vf., teils nach Messungen anderer, rechtsdrehend sind. Ausführliche Mitteilung der Versuchsresultate soll erfolgen. (C. **111.** 745—47 [17/11* 90.].) SACHSSE.

Arthur Richardson, *Die Wirkung von Licht auf Äther in Gegenwart von Sauerstoff und Wasser.* In Verteidigung seiner früheren Angaben (**90.** I. 81) hält Vf. auch gegenüber den Versuchen von DUNSTAN u. DYMOND (**90.** I. 1050) daran fest, daß auch reiner Ä. im Lichte bei Ggw. von W. u. Sauerstoff H_2O_2 bilde. Der Ä. wurde teils nach den Angaben der genannten Autoren gereinigt, teils aus reiner H_2SO_4 u. reinem A. bereitet. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, daß durch Anwendung farblosen Glases alle Strahlen des Sonnenlichtes Zugang zum Ä. erhielten, u. daß eine wirkliche Sättigung der Fll. mit Sauerstoff stattfinde, weil die negativen Ergebnisse von DUNSTAN u. DYMOND durch die Vernachlässigung dieser Vorsichtsmaßregeln herbeigeführt worden seien. Im Dunkeln entsteht bei gewöhnlicher Temperatur kein H_2O_2, bei Aufbewahrung im Sonnenlichte bei 0° dagegen ist schon nach vier Tagen H_2O_2 nachzuweisen. Bei 75—80° entsteht auch im Dunkeln H_2O_2. u. selbst bei 60°, wenn man 40 Tage auf dieser Temperatur erhält. Gemische von Ätherdampf mit feuchtem Sauerstoff bilden bei diesen Temperaturen kein H_2O_2 Gegen die Ausführungen des Vfs. wurden von DUNSTAN, DYMOND, GROVES und PICKERING Einwendungen gemacht u. vom Vf. zu entkräftigen versucht. PICKERING bemerkte, daß, wenn reiner Ä. H_2O_2 bilden könne, man die Entstehung größerer Mengen davon erwarten müsse, wogegen der Vf. die Ansicht aufstellte, daß die Oxydationsprodd. des Ä. das entstandene H_2O_2 zum größten Teile wieder zerstörten.

Dafs reines W. bei Belichtung desselben in Ggw. von Sauerstoff H_2O_2 giebt, nimmt Vf. auch jetzt noch an u. hebt hervor, dafs man sehr vorsichtig experimentieren müsse, um das H_2O_2 nachzuweisen, weil es sich sonst leicht zersetze. (LChS. [6/11.*] 90; ChN. **62**. 256—58.) BODLÄNDER.

N. Kischner, *Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff auf den Äthylallyläther.* Ungesättigte einff. Ä. müfsten sich gegen Halogenwasserstoffsäuren in doppelter Weise verhalten: einerseits müfsten sie sich, weil ungesättigt, damit unter Bildung halogensubstituierter Ä. der Paraffinreihe verbinden (bisher nicht beobachtet), andererseits sind sie fähig, sich dabei wie alle einff. Ä. zu spalten (SILVA). Vf. versuchte, durch Behandlung von Äthylallyläther mit HBr das β-Bromsubstitutionsprod. des Propyläthers, $CH_2Br.CH_2.CH_2.O.C_2H_5$, zu erhalten, analog wie ERLENMEYER das Bromtrimethylen dargestellt hat. Das Resultat war aber ein negatives. Beim Erwärmen einer bei —15° gesättigten Lsg. von HBr in Äthylallyläther (aus Äthylalkoholat mit Bromallyl erhalten) entstehen als Spaltungsprodd. Äthylbromid und Allylbromid. Auch mit HCl wurden analoge Prodd. erhalten, so dafs sich also der Ä. gegen die beiden Halogensäuren ebenso wie gegen HJ verhält. Vf. erklärt diesen Verlauf der Rk. aus BERTHELOT's drittem Satze vom Maximum der freiwerdenden Wärme. (Ž. **22**. I. 27—32.) JANEČEK.

S. Tanatar, *Einwirkung von Methylenjodid u. Methylenchlorid auf den Malonsäureester bei Gegenwart von Natriumalkoholat.* Die Arbeit war die Darst. einer neuen, der Fumarsäure u. Maleïnsäure isomeren S. $C_4H_4O_4$, oder einer mit einer von beiden identischen S., entsprechend der Reaktionsgleichung:

$$HOOC.CNa_2.COOH + CH_2J_2 = HOOC.\acute{C}(CH_2).COOH + 2NaJ.$$

Der Malonsäureester wurde nach CONRAD dargestellt, das Methylenjodid nach BAYER. In (15 Mol.) A. wurde (1 Mol.) Na u. (1 Mol.) Malonsäurediäthylester gel., der Lsg. nach u. nach (1 Mol.) Methylenjodid zugesetzt u. 10—12 Stdn. am Rückflufskühler erhitzt. Sodann wurde der gröfsere Teil A. abdestilliert, W. bis zum Auflösen des ausgeschiedenen NaJ zugesetzt u. die dabei ausgeschiedene schwere Fl. in Ä. aufgenommen. Das nach Entfernung des Ä. zurückgebliebene Estergemisch wurde mit 15%iger, wss. Kalilauge verseift, wobei jedoch ein Teil unverändert blieb. Aus dem verseiften Teile wurde eine S. abgeschieden, die noch geringe Mengen Jod enthielt; diese wurden mit mol. Silber weggenommen. Die S. wurde sodann in das Bleisalz oder Silbersalz übergeführt u. daraus mit H_2S wieder in Freiheit gesetzt. Selbst nach mehrmonatlichem Stehen im Exsikkator zeigte die S. keine Krystallisation, sondern wurde allmählich gummiartig, bis sie schliefslich zu einer durchsichtigen, hornartigen, leimähnlichen M. erstarrte. Die Analyse des amorphen Ca-Salzes ergab für die S. die Zusammensetzung $C_8H_{10}O_5$. Sie wird vom Vf. *Adipomalonsäure* genannt. Ob sie etwa mit der p-Adipomalonsäure identisch ist, konnte bis jetzt nicht festgestellt werden. Auch das Ag-, Zn-, Ba u. Pb-Salz wurde als amorpher Nd. erhalten; das K- u. Na-Salz ist gummiartig, aus der wss. Lsg. durch A. fällbar. — Der unverseift gebliebene Teil des ursprünglichen Reaktionsprod. wurde nochmals längere Zeit hindurch mit 15%iger Kalilauge gekocht, wobei fast das ganze Methylenjodid sich mit dem Wasserdampfe verflüchtigte, und der Ä. als farblose dicke Fl. zurückblieb. Leicht u. vollständig läfst sich der Ä. beim Kochen mit in nur sehr kleiner Menge W. gel. KOH in einer Silberschale verseifen. Aus dem mit HCl angesäuerten Prod. konnte mit Ä. fast nichts ausgezogen werden. Mit Essigsäure neutralisiert gab das Verseifungsprod. mit Bleiacetat ein unkrystallisierbares Pb-Salz, woraus mit H_2S ein Säuregemenge isoliert wurde. Die wss. Lsg. desselben wurde kalt mit Kalk gesättigt. Aus der zum Kochen erhitzten Lsg. schied sich ein Salz: $Ca_2C_8H_8O_9$ ab, woraus zu schliefsen ist, dafs eine Säure $C_8H_{10}O_9 = 2(C_4H_4O_4) + H_2O$ vorlag, was um so wahrscheinlicher ist, als Vf. beim Behandeln von Malonsäureester mit

Methylenchlorid (s. unten) eine freie krystallinische S. derselben Zusammensetzung erhielt. Ein zweiter Teil der wss. Lsg. wurde mit Soda neutralisiert und die Lsg. dann mit $AgNO_3$ gefällt. Die ersten Fraktionen des Nd. waren jodhaltig u. gefärbt, die späteren farblos u. lichtbeständig, auch bei 130° nichts an Gewicht verlierend; die Analyse führte zur Formel:

$$Ag_4C_8H_8O_{10} = 2Ag_2C_4H_4O_5 = Ag_4C_8H_6O_9 + H_2O.$$

Ein Krystallwassergehalt ist indes schwer anzunehmen. — Auch durch Einwirkung von Methylenchlorid auf Natriummalonsäureester wurde der Ester $C_4H_2O_4(C_2H_5)_2$ erhalten; die aus diesem dargestellte S., $C_8H_{10}O_9$, krystallisierte in kurzen, bei 108 bis 109° schm. Prismen. (Ž. **22**. I. 32—39. Chem. Lab. d. neuruss. Univ.) JANEČEK.

S. Tanatar, *Zur Reaktion des Methylenjodids mit Malonsäureester.* Im Anschlufs an vorstehende Arbeit teilt Vf. einige Daten über die Prodd. dieser Rk. mit. Die Säure $C_6H_{10}O_5$ bleibt beim Erhitzen mit W. auf 150° unverändert. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 150° im zugeschm. Rohre erhitzt, spaltet sie sich in Äthyljodid u. *Methoxylmalonsäure*, $CH_3O.CH(COOH)_2$. Dieses Verhalten erinnert an die Äthoxylpropionsäure u. gestattet, die neue Säure als: *Äthoxylisobernsteinsäure*, $C_2H_5O.CH_2.CH(COOH)_2$, zu bezeichnen. Beim Destillieren (250°) zerfällt die S. in CO_2 u. eine in W. unl. neutrale Fl., die sich als ein nun mit konz. Ätzlauge verseifbarer Ä. erwies. Aus dem Verseifungsprod. liefs sich eine S. $C_6H_{10}O_5$ isolieren, verschieden von der Äthoxylisobernsteinsäure. Ein Teil des obigen Destillationsprod. wurde mit HJ bei 150° behandelt, die daraus ausgezogene Säure gab ein Salz von der Zusammensetzung $CaC_6H_8O_5$; es zerfällt somit die Äthoxylisobernsteinsäure beim Destillieren in CO_2 u. einen Ä. von der Zusammensetzung des Akryl- oder Dihydroakryläthers. — Der in obiger Abhandlung erwähnte, schwer verseifbare, durch Behandeln von Malonsäureester mit Methylenjodid erhaltene Ä. ging unter 90—100 mm bei 215—230° über. Er stellt so eine wenig bewegliche Fl. von scharfem, die Schleimhäute reizendem Geruche vor, nicht stockend, in der Zusammensetzung dem vom Vf. beim Behandeln von Malonsäureester mit Methylenchlorid dargestellten Ä. gleich. Beim Verseifen wird daraus eine gummiartige S. (Säuregemenge?) erhalten, die auf 200° in der Retorte erhitzt viel CO_2 abgiebt, während in der Retorte eine dicke S. zurückbleibt, die ein Silbersalz $Ag_2C_6H_6O_5$ liefert. Die Unters. wird fortgesetzt. (Ž. **22**. I. 39—44. Odessa. Chem. Lab. d. neuruss. Univ.) JANEČEK.

W. Marckwald, *Über die Einwirkung von Säurechloriden auf Basen bei Gegenwart vou Alkali.* Auch *Phosgen* u. *Chlorkohlensäureester* in Bzllsg. wirken bei Ggw. von Alkali in wss. Lsg. auf Amine (vgl. HINSBERG **90**. II. 876). Die Rk. verläuft quantitativ, und zwar wird die gesamte Base in das Harnstoffderivat verwandelt. *s-Difurylharnstoff*, $CO(NHCH_2C_4H_3O)_2$, Blättchen aus h. Bzl., F. 128°. *Furylurethan*, $C_4H_3O.CH_2.NH.COOC_2H_5$, Öl, K. 240°. (B. **23**. 3207—8. 24/11. [10/11.] 90. Berlin. Landw. Hochschule.) WAGNER.

C. Chabrié, *Verseifung organischer Halogenverbindungen.* Vf. hat durch Einw. von Bromäthylen auf Fluorsilber bei 200° *Fluoräthylen* dargestellt, ein Gas, dessen DD. 2,4 gefunden wurde (ber. 2,3). Dasselbe wird von Kalkwasser absorbiert und verseift: $C_2H_4F_2 + Ca(OH)_2 = C_2H_6O_2 + CaF_2$. Der Glykol wurde durch Umwandlung in Jodäthylen nachgewiesen. Das Tribromhydrin des Glycerins reagiert ebenfalls auf Fluorsilber. Vf. wird diese Rk., ebenso wie die Einw. von Fluorsilber auf Tetrabromerythren weiter verfolgen, in der Erwartung, durch Verseifung des im letzteren Falle erhaltenen Fluorids mittels Kalk zum Erythrit zu gelangen. Diese Art der Synthese polyatomiger Alkohole wird vielleicht sehr zufriedenstellende Resultate geben, eine andere neue Rk. besteht in der Behandlung der Chlorhydrine mit Borsäureanhydrid. Mit Äthylenbromid u. Tribromhydrin erhält man viel Borbromid,

wenn man die Einw. bei 250° im geschlossenen Rohre vor sich gehen läßt. Vf. wird auch diese Rk. weiter verfolgen. Endlich erwähnt derselbe, daß man durch Einw. von amorphem Bor auf CCl_4 viel Borchlorid erhält, u. daß er auch diese Rk. weiter verfolgen will. (Cr. **111.** 747—48. [17/11.* 90.].) SACHSSE.

Ernst Stuffer, *Über die Verseifbarkeit von Sulfonen.* Der Umstand, daß manche Sulfone verseifbar sind (vergl. **90.** II. 100; Jpr. 30. 171. 321), veranlaßten die Unters., um festzustellen, welche Einflüsse die Verseifbarkeit verursachen.

Nicht verseifbar sind die Sulfone $RR'C(SO_2R'')_2$, wenn R u. R.' Wasserstoff oder ein Alkyl sind; ebenfalls beständig sind die Disulfone $H_2C(SO_2R)_2$. Von den Disulfonen, welche die beiden Sulfongruppen an ein C-Atom gebunden enthalten, sind unter successiver Abspaltung zweier Mol. Sulfinsäure die vom Acetessigester abgeleiteten verseifbar. Alle Di- und Trisulfone, in denen zwei Sulfogruppen an benachbarte C-Atome gebunden sind, können verseift werden, jedoch wird nur eine Sulfongruppe abgespalten. Ganz gespalten wird das *Äthylsulfonsulfonal*, $C(CH_3)(C_2H_5SO_2)_2—CH_2SO_2C_2H_5$. Hiernach hängt die Verseifbarkeit der Sulfone nicht von einer verschiedenen Konstitution der Sulfogruppe ab, sondern von der Stellung der Sulfogruppen und von sonst im Moleküle vorhandenen Atomkomplexen.

Beschrieben sind: *Diisopropylsulfondiäthylmethan*, $(C_2H_5)_2C(SO_2CH[CH_3]_2)_2$, Blättchen, F. 97°, unl. in k. W. u. k. A., l. in h. W. u. h. A., Ä., Bzl., Chlf. *Diisobutylsulfondimethylmethan*, $(CH_3)_2C.(SO_2CH_2.CH[CH_3]_2)_2$, F. 64°, unl. in k., wl. in h. W., zl. in A., sll. in Chlf., CS_2, Ä., Bzl.; *Diisoamylsulfondimethylmethan*, $(CH_3)_2C(SO_2CH_2.CH_2CH[CH_3]_2)_2$, Schuppen, F. 72°; *Diisobutylsulfonmethan*, $CH_2.C(SO_2CH_2CH[CH_3]_2)_2$, F. 85°; unl. in k. W., l. in h. W., A., Ä., Chlf., Bzl.; *Trimethylendiäthylsulfon*, $CH_2(CH_2SO_2C_2H_5)_2$, Blättchen, F. 183°, wl. in k. W., ll. in h. W., l. in sd. A., kl. in Ä., Chlf., Bzl.; *Trimethylendiphenylsulfon*, $CH_2(CH_2SO_2C_6H_5)_2$, Würfel, F. 125—126°, kl. in W. u. k. A., zll. in h. W., Bzl., Ä., Chlf., unl. in PAe. u. CS_2. Diese Verbb. wurden nach bekannten Methoden gewonnen. Das *Äthylsulfonsulfonal*, $(C_2H_5SO_2)_2C.(CH_3)(CH_2SO_2C_2H_5)$, Nadeln aus h. W., F. 137°, wl. in k., ll. in h. A., wurde aus Monochloraceton mit Merkaptan und konz. HCl erhalten. (B. **23.** 3226—41. 24/11. [10/11.] 90. Freiburg i. Br. BAUMANN's Lab.) WAGNER.

Ernst Stuffer, *Über Kondensationsprodukte des Glyoxals u. einiger Merkaptane.* Um daraus durch Oxydation ein Tetrasulfon zu erhalten, in welchem vier Sulfogruppen an zwei benachbarte C-Atome gebunden sind, versuchte Vf. die Darst. von Tetrasulfiden von Glyoxal mit 4 Mol. eines einwertigen Merkaptans. Ein positives Ergebnis wurde nicht gewonnen. Nach Einw. von Äthylmerkaptan wurde kein Sulfid isoliert, durch Oxydation des Reaktionsproduktes wurde nur Diäthylsulfonmethan erhalten. Mit Phenylmerkaptan wurde ein *Tetrasulfid*, $CH(SC_6H_5)_2—CH(SC_6H_5)_2$, isoliert, ein Sulfon konnte nicht daraus gewonnen werden. (B. **23.** 3241—45. 24/11. [10/11.] 90. Freiburg i. Br. BAUMANN's Lab.) WAGNER.

R. Serda und **J. Wiedemann**, *Über Succinaminsäure.* Zur Aufklärung der Widersprüche in den Angaben von WOLFF u. TEUCHERT (H. I. 1094) versuchten die Verff. die Reindarst. der Säure aus Succinimid durch Barytwasser (T.) und fanden diese Säure identisch mit der aus Nitrosoglutarsäure durch Acetanhydrid (WOLFF) erhaltenen. Sehr charakteristisch ist das Ba-Salz. Man kocht die Säure mit $BaCO_3$, engt im Vakuum ein, löst nach dem Festwerden des anfangs sirupösen Rückstandes in W. und fällt durch A. verfilzte Krystallblätter, die charakteristisch sind. Man erhält aus Nitrosoglutarsäure unter CO_2-Abspaltung durch Erhitzen zum F. ebenfalls Succinaminsäure. (B. **23.** 3284—87. 24/11. [10/11.] 90.) WAGNER.

S. G. Hedin, *Einige Kondensationsprodukte von Amidosäuren mit Benzolsulfonchlorid.* Anläßlich der Mitteilung von HINSBERG (**90.** II. 876) berichtet Vf., daß IHRFELD 1888 in einer Lunder Inaug.-Dissertation ein Kondensationsprod. beschrieb,

welches er aus Benzolsulfochlorid, Kalilauge und Glykokoll erhielt. Vf. setzte zu in Kalilauge gel. Amidosäuren abwechselnd unter Erwärmen und Umschütteln Phenylsulfochlorid und Kalilauge, so dafs die Fl. stets stark alkalisch blieb. Durch Ansäuern fällt das Kondensationsprod. meistens aus, sonst wird mit Ä. extrahiert. Beschrieben sind die Prodd. aus *Alanin*, $HO.CO.C_2H_4.NHSO_2.C_6H_5$, Nadeln aus W., F. 126°, unl. in k. W., ll. in h. W., A., Ä., Essigester; aus *Leucin*, $HO.CO.C_5H_{10}NH.SO_2C_6H_5$, Nadeln, F. 86°, wl. in W., ll. in A., Ä., Eg., Chlf.; aus *Asparaginsäure*, $(OH.CO)_2C_2H_3.NHSO_2C_6H_5$, F. 170°, l. wie die Verb. aus Alanin; aus Glutaminsäure, $(COOH)_2C_3H_5.NH.SO_2.C_6H_5$, ll. in W. Komplizierter verläuft die Rk. bei Thyrosin.

Durch Fütterungsverss. sollte festgestellt werden, ob aus benzolsulfosaurem Na im Tierkörper Benzolsulfonglycin, $COOH.CH_2.NH.SO_2.C_6H_5$, entsteht — als Analogon der Hippursäure —, es wurde zum Teil mit Glykokoll gemischt verfüttert, der Harn enthielt aber die gesuchten Körper nicht. (B. **23**. 3196—99. 21/11. [3/11.] 90. Leipzig.) WAGNER.

L. Bouveault, *Synthese der β-Ketonäther*. Der Inhalt dieser Arbeit fällt zum grofsen Teile zusammen mit einem früheren Referate nach anderer Quelle, und wir tragen daher hier nur nach, was sich in diesem Referate (**90**. II. 870) nicht findet. Man kann die β-Ketonitrile in die entsprechenden Amide nach dem Verfahren von RADZISZEWSKI mittels Wasserstoffsuperoxyd umwandeln. Vf. erhielt auf diese Weise das *Methylpropionylacetamid*, welches schon von ISRAEL beschrieben wurde, u. das *Dimethylpropionylacetamid*, welches, bei 66° schm., farblose, ll. Nadeln bildet. Bei Einw. von Ammoniak in alkoh. Lsg. auf die β-Ketonitrile erhält man die Amidverbb. wieder, welche zur Darst. der Nitrile gedient haben. Eine ähnliche Rk. findet zwischen den Nitrilen u. den primären aromatischen Aminen statt, während die sekundären u. tertiären Amine nicht reagieren (vergl. **90**. II. 914).

Die Ketonitrile von der Formel $R—CO—CH_2—CN$ werden als primäre, von der Formel $R—CO—CHR'—CN$ als sekundäre u. von der Formel $R—CO—CR'R''—CN$ als tertiäre bezeichnet. Die primären Nitrile scheinen sich leicht zu polymerisieren u. konnten nicht untersucht werden. Die sekundären Nitrile besitzen ein basisches H-Atom (zwischen CO u. CN), u. sie haben daher saure Eigenschaften u. Kondensationsvermögen, welches beides den tertiären Nitrilen abgeht. Ein Na-Salz eines sekundären Nitrils, des Methylpropionylacetonitrils, ist bereits bekannt, u. Vf. versuchte, daraus durch Einw. von Kupferacetat ein Cu-Salz zu erzeugen. Es bildet sich ein zuerst weifser Nd., welcher nach einiger Zeit schmutzigrot wird. Die Substanz ist ein Gemenge, das viel mehr Cu enthält, als dem erwarteten Körper zukäme. Löst man dieselbe in Ammoniak, so erhält man nach einiger Zeit grüne quadratische Nadeln eines ammoniakalischen Kupfercyanürs, $Cu_4(CN)_6 + 4NH_3 + H_2O = Cu_2(CN)_2 + 2Cu(CN)_2 + 4NH_3 + H_2O$. Der anfangs entstandene weifse Nd. bestand jedenfalls aus Kupfercyanür, u. es hat daher Abspaltung von CN, Reduktion des zugesetzten Kupfersalzes u. andererseits Oxydation des nach der Abspaltung von CN bleibenden Molekülrestes stattgefunden. In der That fand Vf. in den Mutterlaugen einen Körper, der wahrscheinlich Acetylpropionyl war. Die Rk. wäre in diesem Falle:

$$C_2H_5—CO—CH(CH_3)—CN + O = HCN + C_2H_5—CO—CO—CH_3.$$

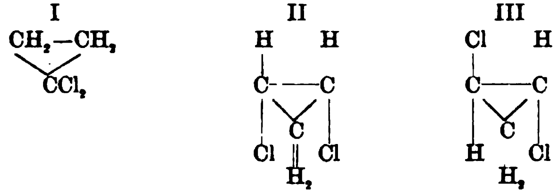
Während sich alkoh. Ammoniak mit diesen Nitrilen wie mit anderen unter Elimination von W. verbindet, bildet gasförmiges Ammoniak mit den sekundären Nitrilen ein Additionsprod. Vf. stellte ein solches aus Methylpropionylacetonitril dar. Es bildet kleine, augenscheinlich kubische Krystalle, die an feuchter Luft aufserordentlich veränderlich sind u. sich in W. u. A. leicht lösen, während sie in Ä. unl. sind. Sie schm. bei 50°, krystallisieren aber beim Erkalten nicht wieder, sondern bilden

einen dicken Sirup, welcher durch Destillation sich in noch nicht untersuchte Prodd. zers. Die tertiären Nitrile zeigen weder die Rkk. mit Cu-Salzen, noch mit gasförmigem Ammoniak. (BPar. [3.] **4.** 635—41.) SACHSSE.

G. Gustavson, *Einwirkung des Chlors auf Trimethylen.* Das Chlor wirkt auf Trimethylen substituierend ein, also ganz anders als das Brom. Die Rk. hängt von der Beleuchtung ab. Im Dunkeln bemerkt man keine Einw., unter dem Einflusse des Sonnenlichtes geht sie aber unter Explosion vor sich. Um die Rk. zu mäfsigen, müssen die Gase in zerstreutem, aber ziemlich starkem Tageslichte aufeinander wirken. Der Vers. ergab, dafs die Menge des HCl, welche durch Einw. des Chlors auf Trimethylen sich bildet, fast genau der Hälfte des in Rk. tretenden Cl entspricht. Die Substitution spielt also im Prozesse eine überwiegende Rolle. Mit Propylen u. Cl ist die Rk. viel rascher beendigt, wobei ebenfalls nicht nur Addition, sondern auch Substitution stattfindet. Aus dem gewonnenen Rohprodukte der Verss. mit Trimethylen konnte nur eine bestimmte Verb. durch fraktionierte Destillation gewonnen werden, welche bei 75° siedet. Freilich waren auch niedriger (40—75°) wie auch höher sd. Portionen (75—155°) vorhanden, aber die Menge derselben war zu gering, um bestimmte Verbb. daraus zu isolieren. Das bei 75° sd. Prod. stellte das *Dichlortrimethylen*, $C_3H_4Cl_2$, dar. Dasselbe ist eine farblose, angenehm riechende Fl., welche in W. fast ganz unl. ist. Die Verb. ist sehr beständig, sie läfst sich nur schwer durch Salpetersäure oxydieren und mit Na selbst mehrere Stunden auf 140° erhitzen, ohne dafs Einw. eintritt. Bei 160—165° erfolgt eine eigentümliche Rk. Alles verwandelt sich in eine dunkelgraue, leicht zerreibliche M., welche beim Behandeln mit W. NaCl abgiebt u. sich in eine gelbliche, amorphe Substanz umwandelt. Wenn man $C_3H_4Cl_2$ mit A. u. Zinkstaub mehrere Stunden im Wasserbade erwärmt, so bemerkt man nur sehr langsame Gasentwickelung, das Gas besteht aber der Hauptsache nach aus H, mit nur sehr wenig Trimethylen. Setzt man $C_3H_4Cl_2$ mit Brom in molekularen Verhältnissen u. mit etwas W. 4—5 Tage lang dem Sonnenlichte aus, so vollzieht sich langsam ein Additionsprozefs, und es bildet sich $C_3H_4Cl_2Br_2$, eine schwere, farblose Fl., welche fast ohne Zers. bei 203—207° sd.

Von den bekannten Verbb. $C_3H_4Cl_2$ scheint keine mit Dichlortrimethylen identisch zu sein. Freilich sd. eine von diesen, das Allylendichlorid, $CH_3.CCl:CHCl$, bei 75°, aber seine Verb. mit Br sd. bei 188—190°, also verschieden von $C_3H_4Cl_2Br_2$, welches Vf. erhalten hat. Das Dichlortrimethylen kann in drei Isomeren auftreten, die durch die Formeln I, II u. III ausgedrückt werden, II u. III sind räumlich isomer:

I II III



Nach der Meinung des Vfs. sprechen alle Umstände dafür, dafs er das Isomere I in den Händen gehabt hat. Weitere Angaben, welche Vf. bald mitzuteilen hofft, werden erweisen, ob diese Ansicht richtig ist. (Jpr. [2.] **42.** 495—500. 7/11. [Juli.] 90. Moskau.) SACHSSE.

Carl Paal, *Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolsynthesen aus γ-Diketonen und γ-Ketonsäuren.* (2. Forts.). In dem Abschnitte über *Thiophensynthesen* erwähnt Vf. zunächst die ersten Synthesen des Thiophens, z. B. durch Einleiten von Äthylen oder Acetylen in sd. Schwefel (V. MEYER), dann u. a. folgende: a. Thiophencarbonsäure aus Schleimsäure durch Erhitzen mit Schwefelbarium (s. o.); b. Thiophen aus Ery-

thrit mittels Schwefelphosphor (s. o.); c. Gemisch von Thiophensäure u. Brenzschleimsäure aus Isozuckersäure mittels Schwefelbarium (TIEMANN u. HAARMANN, B. **19**. 1280); d. Dimethyl-, Methylphenyl- u. Diphenylthiophen aus γ-Diketonen (Acetonylaceton, Phenacylaceton u. Diphenacyl) mittels Schwefelphosphor:

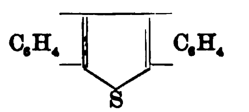
$$R.COH{=}CH{-}CH{=}COH.R + H_2S = R.C\!<\!\overset{CH-CH}{\underset{S}{}}\!>\!C.R + 2H_2O;$$

(Labile Form eines γ-Diketons; $R = CH_3$ oder C_6H_5)
e. Gemisch von entsprechendem Oxythiophen u. freiem Thiophen aus γ-Ketonsäuren beim Erhitzen mit Schwefelphosphor:

$$R{-}CO{-}\overset{|}{C}H{-}\overset{|}{C}H{-}CO{-}OH = R{-}\underset{OH}{C}{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{=}\underset{OH}{C}{-}OH + H_2S =$$

$$R{-}C\!<\!\overset{\overset{|}{C}-\overset{|}{C}}{\underset{S}{}}\!>\!C{-}OH + 2H_2O.$$

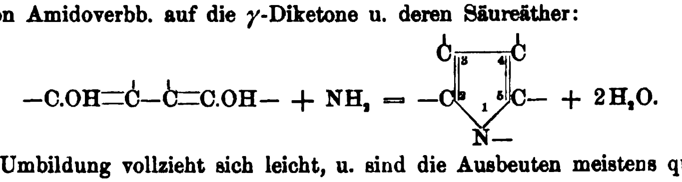
Das freie Thiophenderivat entsteht sekundär aus einem Teile des Oxythiophenderiv. durch Einw. überschüssigen Schwefelwasserstoffes. Mit steigendem Molekulargewichte nimmt hierbei die Fähigkeit der γ-Ketonsäuren zur Thiophenbildung stetig ab. Aromatische γ-Ketonsäuren liefern fast nur die Thiophenkohlenwasserstoffe u. fast keine Oxythiophene; f. Thiophen aus Bernsteinsäure (VOLHARD u. ERDMANN, B. **18**. 454), welche Synthese die besten Ausbeuten liefert u. auf ähnlichem Vorgange wie bei den γ-Ketonsäuren beruht (s. o.); g. Thiophenderivate aus Homologen der Bernsteinsäure mittels Schwefelphosphor, z. B.: β-Thiotolen aus Methylbernsteinsäure (VOLHARD u. ERDMANN); h. Diphenylensulfid:



das Thiophen der Anthracenreihe, aus Phenylsulfid u. Phenyldisulfid durch Erhitzen; i. Thiophenaldehyd aus einem Pentamethylenderivat (A. HANTZSCH **90**. I. 22). Dargestellte Verbb.: 1. *α-Thiophencarbonsäure*, $C_4H_3S.CO_2H$ (F. 126—127°, Nadeln, identisch mit der von NAHNSEN, B. **17**. 2192 aus Jodthiophen erhaltenen Carbonsäure), aus Schleimsäure u. Schwefelbarium durch Erhitzen (200—210°, 6 Stdn., Einschmelzrohr), liefert bei der Dest. ihres Calciumsalzes über Kalk das Thiophen C_4H_4S (K. 83—84° bei 731 mm, wasserhelle Fl. von benzolähnlichem Geruche); 2. *1-4-Dimethylthiophen (α-Thioxen)*, $C_4H_2(CH_3)_2{}^{1.4}S$ (K. 134—135°, farblose, leicht bewegliche Fl.), aus Acetonylaceton u. P_2S_5 oder P_2S_3 bei 140—150°. Derivate desselben: a. Dibromthioxen, $C_6H_6Br_2S$ (F. 47—50°), b. Tribromthioxen, $C_6H_5Br_3S$ (F. 142—144°, weiſse Nadeln aus A., Essigsäure, c. *Methylthiophencarbonsäure* (Thiotolencarbonsäure), $C_4H_2(CH_3)^1(CO_2H)^4S$ (F. 142°, weiſse Nadeln aus sd. W., ll. in A., Ä., sd. W.), erhalten durch Oxydation des Thioxens mit Kaliumpermanganat in alkal. Lsg., d. *1-4-Thiophendicarbonsäure*, $C_4H_2(CO_2H)_2{}^{1.4}S$ (weiſses, krystallin. Pulver aus A., identisch mit der aus Teerthioxen durch Oxydation erhaltenen Carbonsäure), aus der vorigen Verb. durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkal. wss. Lsg. 3. *1-4-Phenylmethylthiophen (Phenylthiotolen)*, $C_4H_2(C_6H_5)^1(CH_3)^4S$ (F. 49—51°, K. 270—272°, farblose Nadeln aus A., Lg.; ll. in Ä., A., Bzl. etc.), erhalten aus Phenacylaceton u. P_2S_5 bei 100°. Derivate desselben: a. Tribromderivat, $C_{11}H_7Br_3S$ (F. 115—116°, weiſse Blättchen, resp. Nadeln aus Eg), mittels Bromüberschuſs; b. zwei isomere Trinitroderivv., $C_{11}H_7(NO_2)_3S$ (F. 153°, hellgelbe Nadeln aus A., resp. F. 130 bis 131°, mattgelbe Nädelchen). 4. *1-4-Diphenylthiophen*, $C_4H_2(C_6H_5)_2{}^{1.4}S$ (F. 152 bis 153°, weiſse oder gelbliche Blätter aus A.), aus Diphenacyl u. P_2S_5 bei 160—180° (1/2 Stde.). 5. *α-Thiotenol (Oxythiotolen)*, $C_4H_2(CH_3)^1(OH)^4S$ (K. 200—202° unter Zers.; K. 85° bei 40 mm Druck unzers.; farbloses, leicht bewegliches Öl, wl. in W., misch-

bar in allen Verhältnissen mit A. u. Ä.), aus Lävulinsäure (3 Tle.) u. P_2S_5 (2 Tle.) bei 130—140°, giebt mit Isatin u. H_2SO_4 bordeauxrote Farbenreaktion. Der *Essigsäureester*, $C_7H_8SO_2$ (K. 208—212°) desselben ist ein schwach gelbes Öl. 6. *Thiotolen*, $C_4H_3(CH_3)^1S$ (K. 111°, farblose Fl., identisch mit dem aus Jodthiophen, B. **17**. 1558 erhaltenen Körper), aus Thiotenol durch Erhitzen mit P_2S_3. Das Tribromderivat, $C_5H_3Br_3S$ (F. 86—87°, weiſse Nadeln aus A.), desselben ist identisch mit der von H. Egli (B. **18**. 544) erhaltenen Verb. 7. *1-2-4-Thioxenol*, $C_4H(CH_3)_2{}^{1.2}(OH)^4S$ (K. 230—235° unter teilweiser Zers., gelbes, ziemlich unbeständiges Öl), durch Destillation von β-Methyllävulinsäure u. P_2S_3 u. Behandeln des Destillates mit eiskalter verd. Natronlauge, wobei Rohthioxen ungelöst bleibt. 8. *1-2-Thioxen*, $C_4H_2(CH_3)_2{}^{1.2}S$ (K. 134—138°, farblose Fl. von eigentümlichem Geruche), erhalten durch fraktionierte Destillation des Rohthioxens (s. 7). 9. *1-2-Thiotolencarbonsäure*, $C_4H_2(CO_2H)^1(CH_3)^2S$ oder $C_4H_2(CH_3)^1(CO_2H)^2S$ (F. 138°, weiſse Nadeln aus h. W., ll. in Ä., A.), aus 1-2-Thioxen durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lsg. 10. *α-Phenylthiophen*, $C_4H_3(C_6H_5)^1S$ (F. 40—41°, Tafeln aus verd. A., leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, unl. in W., ll. in A.), erhalten durch Erhitzen von Benzoylpropionsäure (oder Benzoylisobernsteinsäure) (3 Tle.) mit P_2S_5 (2 Tle.), liefert mit Brom p-Bromphenyltribromthiophen, $C_{10}H_4Br_4S$ (F. 145—146°, weiſse Nadeln aus h. Eg. 11. *1-3-Methylphenylthiophen*, $C_4H_2(CH_3)^1(C_6H_5)^3S$ (F. 72—73°, perlmutterglänzende Blätter, ll. in h. A., Ä., Chlf. etc.), durch Erhitzen von phenyllävulinsaurem Natrium (etwas W. enthaltend), u. P_2S_3 oder P_2S_5 liefert das Tetrabromderivat $C_{11}H_6Br_4S$ (F. 136 bis 137°, Nadeln oder Blättchen aus A., ll. in Ä., Bzl.). 12. *1-3-Phenyläthylthiophen*, $C_4H_2(C_6H_5)^1(C_2H_5)^3S$ (F. ca. 40°, weiſse Blättchen aus verd. A.), erhalten aus β-benzoyl-α-äthylpropions. Natrium u. P_2S_3 durch Erhitzen. Analog der Bildung von Thiophenderivv. aus γ-Diketonen u. Schwefelphosphor erhält man beim Erhitzen (180° 1 Stde., Einschmelzrohr) von Acetonylaceton u. Phosphorpentaselenid das *α-α′-Selenoxen* oder *1-4-Dimethylselenophen*, $C_4H_2(CH_3)_2{}^{1.4}Se$ (K. 153—155°, schwere, farblose, leicht bewegliche Fl., thioxenähnlicher Geruch). Dasselbe giebt mit Isatin u. konz. Schwefelsäure dunkelkarminrote Färbung u. zeigt die Laubenheimer'sche Rk. Selenophen selbst wurde bis jetzt nicht isoliert. (Schluſs folgt.) (Habilitationschrift, Erlangen. 1890.) Wachter.

Carl Paal, *Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolsynthesen aus γ-Diketonen und γ-Ketonsäuren* (Schluſs). Im theoretischen Teile des Abschnittes über Pyrrolsynthesen werden u. a. folgende Bildungsweisen angeführt: 1. Pyrrol u. am Stickstoff durch KW-stoffreste substituierte Pyrrole aus schleimsaurem Ammoniak, resp. aus Salzen der Schleimsäure mit primären Aminen (B. **10**. 1962; **14**. 933); 2. Alkylierte Pyrrole aus Alkylhalogen u. Pyrrolkalium (B. **2**. 100; **15**. 2581; **17**. 2951); 3. Pyrrol, resp. Äthylpyrrol durch Destillation von Succinimid, resp. Äthylsuccinimid über Zinkstaub (B. **13**. 877. 1047, Bell, Bernthsen, Buch); 4. Dimethylpyrroldicarbonsäureäther durch Reduktion eines Gemisches von Acetessigester u. Nitrosoacetessigester (Knorr, B. **17**. 1635); 5. Pyrrolidin, C_4H_9N (Reduktionsprod. des Pyrrols) aus Succinimid mittels Natrium (Ladenburg, **87**. 481. 1024); 6. Methylpyrrolidin aus Methylpyrrolidon mittels Natrium (J. Tafel, **89**. II. 442. 445); 7. Oxypyrrole, Anilidopyrrole etc. aus Diacetbernsteinsäureäther (L. Knorr, B. **18**. 299. 1558. 1568); 8. Vf. erhielt sowohl am Kohlenstoff, wie am Stickstoff substituierte Pyrrolderivate durch Einw. von Amidoverbb. auf die γ-Diketone u. deren Säureäther:



Die Umbildung vollzieht sich leicht, u. sind die Ausbeuten meistens quantitativ.

Die aus den Diketoncarbonsäureäthern entstandenen Pyrrolcarbonsäureäther gehen durch Verseifung in die Carbonsäuren u. diese durch Erhitzen in die freien Pyrrole über, welche mit den aus den γ-Diketonen gewonnenen identisch sind. Mit den Doppelketonen reagieren Ammoniak, primäre aliphatische u. aromatische Monamine, Amidosäuren und Diamine. Durch letztere entstehen *Dipyrrole*, durch die Amidosäuren *Pyrrolsäuren* (Säurerest am Stickstoff). Es reagieren nur Amidoverbb. von ausgesprochen basischem Charakter, und sind daher wirkungslos Harnstoffe, Säureamide, Amidosulfosäuren, Nitramine etc. Die Pyrrole zeigen die Fichtenspanreaktion, die Indophenin- und die LAUBENHEIMER'sche Rk., welch' beide letztere auch den Thiophenverbb. eigentümlich sind. Aus γ-Diketonen stellte Vf. folgende Pyrrolderivv. dar: 1. *(2.5)-Dimethylpyrrol*, $C_4H_2(CH_3)_2^{2.5}NH$ (K. 165° bei 743 mm, farbl. Fl.; übereinstimmende Eigenschaften mit dem von KNORR, B. **18.** 1558 erhaltenen Körper), aus Acetonylaceton u. alkoh. Ammoniak durch Erhitzen (150°, 1 Std., Einschmelzrohr); 2. *(1)-o-Oxyphenyl-(2.5)-dimethylpyrrol*, $C_4H_2(CH_3)_2^{2.5}N(C_6H_4.OH)^1$ (F. 95°, weifse Blätter aus verd. A.), aus o-Amidophenol u. Acetonylaceton durch Erwärmen der absol. alkoh. Lsg.; 3. *(1)-μ-Benzoësäure-(2.5)-dimethylpyrrol*, $C_4H_2(CH_3)_2^{2.5}N(C_6H_4.CO_2H)^1$ (F. 134—135°, derbe, kleine Krystalle, wl. in W.; ll. in A., Ä., Bzl., Lg.), aus Acetonylaceton u. m-Amidobenzoësäure durch Erhitzen der absol. alkoh. Lsg.; 4. *(1)-Äthylendi-(2.5)-dimethylpyrrol*, $[C_4H_2(CH_3)_2^{2.5}N]_2C_2H_4$ (F. 125—126°, weifse perlmutterglänzende Blättchen, unl. in W., ll. in A., Ä. etc.), aus Acetonylaceton u. Äthylendiamin bei Ggw. von absol. A.; 5. *(1)-Trimethylendi-(2.5)-dimethylpyrrol*, $[C_4H_2(CH_3)_2^{2.5}N]_2C_3H_6$ (F. 76—77°, gelblich, krystallinisch, unl. in W., l. in A., Ä.), aus Trimethylendiamin und Acetonylaceton durch Erhitzen (120°, Einschmelzrohr) der konz. alkoh. Lsg.; 6. *(1)-p-Diphenylendi-(2.5)-dimethylpyrrol*, $[C_4H_2(CH_3)_2^{2.5}N]_2(C_6H_4)_2$ (Bräunung bei 130°, farbl. Tafeln, ll. in Chlf., l. in Ä., A. etc.), aus Benzidin und Acetonylaceton (alkoh. Lsg.) bei gew. Temp.; 7. *(2.5)-Phenylmethylpyrrol*, $C_4H_2(C_6H_5)^2(CH_3)^5NH$ (F. 101°, weifse Blätter, am Lichte sich rot färbend, ll. in Ä., A., Chlf. etc.), aus Phenacylaceton und überschüssigem alkoh. Ammoniak durch Erhitzen (150°, 1 Std., Einschmelzrohr); 8. *(2.5)-Diphenylpyrrol*, $C_4H_2(C_6H_5)_2^{2.5}NH$ (F. 143°, atlasglänzende Blätter aus Eg. oder verd. A.), aus Diphenacyl durch Erhitzen (150—160°, Einschmelzrohr) mit alkoh. Ammoniak, wurde auch von HOLLEMANN (**88.** 179) u. BAUMANN (**87.** 898) dargestellt. — Aus γ-Diketoncarbonsäureäther stellte Vf. folgende Pyrrolderivate dar: 1. *(2.5)-Methylphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäthylester*, $C_4H(CH_3)^2(CO_2C_2H_5)^3(C_6H_5)^5NH$ (F. 120°, farblose Täfelchen aus A.), erhalten aus Phenacylacetessigester u. wss. Ammoniak (Überschufs) bei gewöhnlicher Temp., liefert durch Verseifen die *(2.5)-Methylphenylpyrrol-(3)-carbonsäure*, $C_{12}H_{11}NO_2$ (F. 190°, teilweise Zersetzung bei 175°, gelbliche Nadeln aus Eg., ll. in Eg., Bzl., h. A.); 2. *(1.2)-Dimethyl-(5)-phenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther*, $C_4H(CH_3)^2(CO_2C_2H_5)^3(C_6H_5)^5N(CH_3)^1$ (F. 112°, erweicht bei 90°, farblose Blättchen aus A.-Ä., ll. in A., Ä., Bzl.), aus Phenacylacetessigester u. konz. wss. Methylaminlsg.; 3. *(1)-Allyl-(2.5)-methylphenylpyrrol-(3)-carbonsäure*, $C_4H(CH_3)^2(CO_2H)^3(C_6H_5)^5N(C_3H_5)^1$ (F. 158°, zugespitzte Prismen aus Bzl., ll. in Ä., A., Bzl., Eg.), aus Phenacylacetessigester u. Allylamin durch Erhitzen (130°, 1 Std., Einschmelzrohr) bei Ggw. von wenig absol. A. u. Verseifen des erhaltenen Esters; 4. *(1)-Allyl-(2.5)-methylphenylpyrrol*, $C_4H_2(CH_3)^2(C_6H_5)^5N(C_3H_5)^1$ (K. 277—278°, F. 52°, Blätter, ll. in Ä., A. etc.), erhalten durch Erhitzen der entsprechenden Carbonsäure (s. vorige Verb.); 5. *(2)-Methyl-(1.5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther*, $C_4H(CH_3)^2(CO_2C_2H_5)^3(C_6H_5)^5N(C_6H_5)^1$ (F. 100°, Prismen aus Bzl.-Lg., wl. in Eg. u. verd. A.), aus Phenacylacetessigester u. Anilin (in Eg.-Lsg.) durch Kochen; liefert durch Verseifung die *Carbonsäure*, $C_{18}H_{15}NO_2$ (F. 226°, Nadeln, ll. in Eg. u. Bzl.), u. diese beim Erhitzen das *(2)-Methyl-(1.5)-diphenylpyrrol*, $C_{17}H_{15}N$ (F. 84°, farblose Tafeln aus Bzl. oder Lg.); 6. *(1)-o-Tolyl-(2.5)-phenylmethylpyrrol-(3)-carbonsäure*, $C_4H(C_6H_5)^2(CH_3)^5(CO_2H)^3N(C_6H_4.CH_3)^1$ (F. 199°, Prismen aus A.),

aus Phenacylacetessigester u. o-Toluidin (Eg.-Lsg.) durch Kochen u. Verseifen des erhaltenen Esters, giebt beim Erhitzen das *(1)-o-Tolyl-(2.5)-methylphenylpyrrol*, $C_{18}H_{17}N$ (K. 325—328°, F. 44°, blätterig, sehr ll. in A., Ä. etc.); 7. *(1)-p-Tolyl-(2.5)-methylphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther*, $C_4H(CH_3)^2(CO_2C_2H_5)^3(C_6H_5)^5N(C_6H_4.CH_3)^1$ (F. 115°, zugespitzte Säulen aus Bzl.-Lg., Blätter aus Eg., aus Phenacylacetessigester u. p-Toluidin beim Kochen der Eg.-Lsg., liefert die *Carbonsäure* $C_{19}H_{17}NO_2$ (F. 227°, Blättchen aus Eg.) u. diese das *(1)-p-Tolyl-(2.5)-methylphenylpyrrol*, $C_{18}H_{17}N$ (F. 91°, Tafeln aus Lg.); 8. *(1)-α-Naphtyl-(2.5)-methylphenylpyrrol-(3)-carbonsäure*, $C_4H(CH_3)^2(CO_2H)^3(C_6H_5)^5N(C_{10}H_7)^1$ (F. 244°, Nadeln, ll. in A., Bzl., Eg.), aus Phenacylacetessigester u. α-Naphtylamin bei 130° (geschl. Rohr) u. Verseifen, liefert *(1)-α-Naphtyl-(2.5)-methylphenylpyrrol*, $C_{21}H_{17}N$ (F. 74°, Blättchen, ll. in Bzl., Lg., A.); 9. *(1)-β-Naphtyl-(2.5)-methylphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther*, $C_{24}H_{21}NO_2$ (F. 115°, Blättchen aus A.), aus β-Naphtylamin (Eg.-Lsg.) u. Phenacylacetessigester, liefert die *Carbonsäure* $C_{22}H_{17}NO_2$ (F. 249°, weiſse Nadeln, l. in A.) u. diese das *(1)-β-Naphtyl-(2.5)-methylphenylpyrrol*, $C_{21}H_{17}N$ (F. 52°, weiſse Nädelchen, ll. in A., Bzl., Lg.); 10. *(1)-Äthylendi-(2.5)-methylphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther*, $[C_4H(CH_3)^2(CO_2C_2H_5)^3(C_6H_5)^5N]_2C_2H_4$ (F. 197°, Blättchen, ll. in A., Bzl., Chlf., Eg., unl. in W.), aus Äthylendiamin u. Phenacylacetessigester, liefert die *Carbonsäure* $C_{26}H_{24}O_4N_2$ (F. 181°, weiſse Flocken aus A.); 11. *(1)-Essigsäure-(2.5)-methylphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther*, $C_4H(CH_3)^2(CO_2C_2H_5)^3(C_6H_5)^5N(CH_2.CO_2H)^1$ (F. 131°, weiſse Nadeln aus Essigsäure, ll. in Ä., A. etc.) aus Phenacylacetessigester und Amidoessigsäure, giebt die *Carbonsäure* $C_{14}H_{13}NO_4$ (F. 152°, weiſse Nadeln aus A.); 12. *(1)-m-Phenylendi-(2.5)-methylphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther*, $C_{34}H_{32}O_4N_2$ (F. 185°, weiſse Nadeln aus Eg.), aus Phenacylacetessigester u. m-Phenylendiamin; 13. *(1)-p-Diphenylendi-(2.5)-methylphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther*, $C_{40}H_{36}O_4N_2$ (F. 178—179°, gelbl. Nadeln, ll. in Ä., Bzl. etc.), aus Benzidin u. Phenacylacetessigester; 14. *(1)-m-Benzoësäure-(2.5)-methylphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther*, $C_{21}H_{19}O_4N$ (F. 160°, gelbe Nadeln aus verd. Essigsäure, ll. in Ä., A. etc.), aus m-Amidobenzoësäure u. Phenacylacetessigester, giebt die *Carbonsäure* $C_{19}H_{15}NO_4$ (F. 210°, farblose Nadeln aus verd. A.; 15. *(1)-Azobenzol-(2.5)-methylphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther*, $C_{26}H_{27}O_2N_3$ (F. 123°, tiefrote Krystalle aus A.), aus Amidoazobenzol u. Phenacylacetessigester, liefert beim Verseifen die *Carbonsäure* $C_{24}H_{19}O_2N_3$ (F. 195°, rote Krystalle, ll. in Ä., A., Bzl.); 16. *(2.5)-Diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther*, $C_{19}H_{17}NO_2$ (F. 159°, weiſse Nadeln aus Essigsäure, ll. in A., Ä. etc.), aus Phenacylbenzoylessigester, Ammoniumacetat und Eg. durch Kochen, giebt die *Carbonsäure* $C_{17}H_{13}NO_2$ (F. 216°, gelbe Nadeln oder Prismen aus sd. Eg.); 17. *(1.2.5)-Triphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther*, $C_{25}H_{21}NO_2$ (F. 169—170°, gelbliche Nadeln aus Eg.), aus Phenacylbenzoylessigester, Anilin und Eg. durch Kochen, wird zu der *Carbonsäure* $C_{23}H_{17}NO_2$ (F. 273°, weiſse Nadeln aus Eg.) verseift, welche bei der Destillation über stark erhitzten Kalk das *(1.2.5)-Triphenylpyrrol*, $C_{22}H_{17}N$ (F. 228—229°, weiſse Nadeln aus Eg.), neben einem isomeren Körper $C_{22}H_{17}N$ (F. 140—142°, farbl. Nadeln oder Blättchen aus Essigsäure) entstehen läſst; 18. *(1)-o-Tolyl-(2.5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther*, $C_{26}H_{23}NO_2$ (F. 134—135°, weiſse Nadeln aus A.), aus Phenacylbenzoylessigäther u. o-Toluidin, liefert die *Carbonsäure* $C_{24}H_{19}NO_2$ (F. 226—227°, weiſse Schüppchen aus Eg.) und diese das *(1)-o-Tolyl-(2.5)-diphenylpyrrol*, $C_{23}H_{19}N$ (F. 114—115°, weiſse Nadeln aus A.); 19. *(1)-p-Tolyl-(2.5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther*, $C_{26}H_{23}NO_2$ (F. 145°, weiſse Nadeln aus Eg.), aus Phenacylbenzoylessigester und p-Toluidin, liefert die *Carbonsäure* $C_{24}H_{19}NO_2$ (F. 205—206°, weiſse Blättchen aus Eg.) u. diese das *(1)-p-Tolyl-(2.5)-diphenylpyrrol*, $C_{23}H_{19}N$ (F. 203°, weiſse Nadeln aus Eg); 20. *(1)-m-Xylyl-(2.5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther*, $C_{27}H_{25}NO_2$ ein Öl (aus Phenacylbenzoylessigester u. m-Xylidin), welches die *Carbonsäure* $C_{25}H_{21}NO_2$ (F. 253—254°, weiſse Nädelchen aus Eg.), u. diese das *(1)-m-Xylyl-(2.5)-diphenylpyrrol*, $C_{24}H_{21}N$ (F. 147 bis

149°, weiſse Nadeln, ll. in Ä., Bzl.) ergiebt; 21. *(1)-α-Naphtyl-(2.5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther*, $C_{29}H_{23}NO_2$ (F. 181—182°, weiſse Nadeln oder Blättchen aus Eg.), aus Phenacylbenzoylessigäther u. α-Naphtylamin, giebt die *Carbonsäure* $C_{27}H_{19}NO_2$ (F. 271,5—272°, weiſse Blättchen aus Eg.) u. diese das *(1)-α-Naphtyl-(2.5)-diphenylpyrrol*, $C_{26}H_{19}N$ (F. 148—149°, gelbliche Nädelchen aus h. A.); 22. *(1)-β-Naphtyl-(2.5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureester*, $C_{29}H_{23}NO_2$ (F. 181—182°, Nadeln aus h. Eg.), aus Phenacylbenzoylessigester und β-Naphtylamin, giebt die *Carbonsäure* $C_{27}H_{19}NO_2$ (F. über 350°, weiſse Blättchen aus Eg.) u. diese das *(1)-β-Naphtyl-(2.5)-diphenylpyrrol*, $C_4H_2(C_6H_5)_2{}^{2.5}N(C_{10}H_7)^1$ (F. 207—208°, weiſse Nadeln oder Blättchen, l. in h. A., Eg. etc.); 23. *(1)-o-Oxyphenyl-(2.5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther*, $C_{25}H_{21}NO_3$ (F. 158—159°, Prismen aus A.), aus Phenacylbenzoylessigäther und o-Amidophenol, liefert die *Carbonsäure* $C_{23}H_{17}NO_3$ (F.244—245°, weiſse Nadeln aus Eg.), diese das *(1)-o-Oxyphenyl-(2.5)-diphenylpyrrol*, $C_4H_2(C_6H_5)_2{}^{2.5}N(C_6H_4.OH)^1$ (F. 175 bis 176°, gelbliche Nadeln aus Eg.); 24. *(1)-p-Phenylendi-(2.5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther*, $C_{44}H_{36}N_2O_4$ (F. 249—250°, gelbliche Schüppchen aus A.), aus p-Phenylendiamin u. Phenacylbenzoylessigäther, wird zu der *Carbonsäure* $C_{40}H_{28}N_2O_4$ (F. über 300°, Krystallkörner aus h. A.) verseift. — Die Reaktionsfähigkeit des Phenacylbenzoylessigäthers gegen Aminkörper erstreckt sich nur auf die aromatischen Amine und steht daher weit hinter der des Phenacylacetessigäthers zurück. (Habilitationsschrift. Erlangen. 1890.) WACHTER.

Maquenne, *β-Pyrazoldicarbonsäuren*. In einer vorausgehenden Arbeit (**90**. II. 337) hat Vf. gezeigt, daſs die Dinitroweinsäure auf Methyl- oder Äthylaldehyd bei Ggw. von Ammoniak einwirkt u. einbasische Säuren erzeugt, welche durch Wärme in CO_2 u. Glyoxalin (β-Pyrazol) zerfallen. Vf. erkannte, daſs dieselbe Rk. mit vielen anderen Aldehyden stattfindet u. daſs die Nitroweinsäure ein spez. Reagens auf diese Verbb. ist. Die β-Pyrazoldicarbonss. haben die allgemeine Formel $\begin{matrix} CO_2H-C-N \\ \parallel \\ CO_2H-C-NH \end{matrix}\!\!>\!CR$ u. bilden sich nach der Gleichung:

$$(CO_2H)_2(CH.NO_3)_2 + 2NH_3 + CHO.R = (CO_2H)_2C_3N_2H.R + 3H_2O + 2NO_2H.$$

Alle Glyoxalindicarbonsäuren sind in W. wl., beinahe unl. in A. u. sll. in Alkalien u. Ammoniak. Sie geben einbasische Salze von neutraler Rk., die krystallisierbar sind. Einige dieser Säuren, namentlich die Äthyl-, Methyl- u. Isopropylglyoxalindicarbonsäure krystallisieren mit 1 Mol. H_2O in Form glänzender prismatischer Nadeln, die anderen konnten nur wasserfrei erhalten werden u. stellen dann krystallinische Pulver dar. Die Isobutylglyoxalindicarbonsäure hat ebenso wie ihre Salze stark süſsen Geschmack, eine Eigenschaft, die ihren Homologen fehlt. Alle diese Säuren zerfallen bei 300° in CO_2 u. β-Pyrazole, welche destillieren. Die Rk. ist beinahe quantitativ u. bildet die beste Darstellungsweise der Glyoxaline. Vf. hat auf diese Weise das Glyoxalin selbst u. seine Methyl, Äthyl, Isopropyl, Isobutyl, normales Hexyl u. Phenyl enthaltenden Derivv. dargestellt. Alle diese Körper, mit Ausnahme des noch nicht beschriebenen Phenylglyoxalins u. des Hexylglyoxalins, $C_9H_{16}N_2$, lieſsen sich mit den bekannten Glyoxalinen identifizieren. Das vom Vf. erhaltene *Hexylglyoxalin* zeigte einen anderen F. als das von RADZISZEWSKI erhaltene, 45—46°, statt 84°.

Das *(2)-Phenyl-β-pyrazol*, $C_9H_8N_2$, ist fest, in W. u. h. Bzl. wl., ll. in A., F. 148°, bei 340° destillierend, wodurch es sich von seinem Isomeren, dem (1)-Phenyl-α-pyrazol von KNORR unterscheidet, welches bei 11° schm. u. bei 246,5° sd. Vf. beschreibt das Oxalat u. das Chloroplatinat dieser Base.

Difurfuramiddioxyweinsäure, $C_{14}H_{12}N_2O_8$. Gegen die Erwartung reagiert das Furfurol nicht wie die anderen Aldehyde auf Dinitroweinsäure. Man erhält ein kry-

stallinisches Prod. von der angegebenen Formel, dessen Konstitution sich wahrscheinlich durch die Formel

$$\begin{array}{l} CO_2H-C(OH)N{=}CH-C_4H_3O \\ \quad\quad\;\;| \\ CO_2H-C(OH)N{=}CH-C_4H_3O \end{array}$$

ausdrücken läfst. Die Säure giebt bei der Destillation kein Glyoxalin u. ist zweibasisch. Das leicht krystallisierende Ammoniaksalz hat die Formel $C_{14}H_{10}N_2O_8(NH_4)_2 + 2H_2O$. Eine bestimmte Verb. zwischen der Nitroweinsäure u. den Zuckern mit Aldehydfunktion liefs sich nicht erhalten. (Cr. **111.** 740—43. [17/11.* 90].) SACHSSE.

Karl Zulkowski, *Stärke.* Vf. vermifst in der neulich (**90.** II. 906) veröffentlichten Arbeit von SCHEIBLER u. MITTELMEIER die Berücksichtigung seiner auf diesem Gebiete gemachten u. unvollendet gebliebenen Arbeiten über die Veränderung der im heifsen Glycerin gelösten Stärke. Dieselbe wird hierbei nicht nur gelöst u. in die l. Modifikation übergeführt, sondern durch weiteres Erhitzen tritt auch ein vollständiger Abbau des Stärkemoleküles ein. Vf. gelangte auf diese Weise nicht nur zum Erythrodextrin u. Achroodextrin, sondern auch zu Kohlehydraten, welche immer reichlicher in Weingeist l. sind. Schliefslich wurde ein Prod. erhalten, welches sowohl in absolutem A. als auch in Ätheralkohol l. war u. aus diesen Lsgg. durch Ätzbaryt gefällt werden konnte. Es hat den Anschein, als ob das Glycerin keine ganz indifferente Rolle spielt, da es sich in kleinen Mengen bis zu den einfachsten Zersetzungsprodd. der Stärke fortschleppt. (B. **23.** 3295—97. 24/11. 90. Prag, chem.-techn. Lab. d. k. k. deutsch. techn. Hochschule.) SACHSSE.

H. N. Warren, *Verbesserte Darstellungsart von Cyankalium.* Man leitet NH_3-Gas in ein Gemisch von W. mit einer Lsg. von CS_2 in Petroleum; die entstandene konz. Lsg. von Ammoniumsulfocarbonat wird von dem Petroleum getrennt und gekocht, bis alles Schwefelammonium entwichen ist u. nur eine Lsg. von Rhodanammonium zurückbleibt. Dieses wird durch Kochen mit Kalilauge in Rhodankali verwandelt u. das letztere durch Erhitzen mit Glätte in Schwefelblei u. Cyankalium. (ChN. **62.** 252. Liverpool.) BODLÄNDER.

Richard Krüger, *Derivate der Melidoessigsäure.* Vor einigen Jahren beobachtete DRECHSEL bei der Einw. von Natriumcyamid auf Monochloressigäther die Bild. einer Säure, welche als Essigsäure, in deren Methyl ein Atom H durch Melamid, $C_3N_6H_5$, vertreten ist, betrachtet werden kann, u. welche den Namen *Melidoessigsäure* erhielt. Auf Veranlassung von DRECHSEL hat Vf. diese Säure genauer untersucht. Bei der Darst. derselben wurde im allgemeinen nach der von DRECHSEL angegebenen Methode verfahren. Von den Salzen der Melidoessigsäure wurde das K-, Na-, Ca- u. Ba-Salz dargestellt, sämtlich krystallinisch. Wie ebenfalls bereits DRECHSEL angegeben, wird Melidoessigsäure leicht von Barytwasser gelöst, wobei sich durch Erhitzen unter Entwickelung von Ammoniak eine neue Säure bildet. Dieselbe besitzt die beistehende Formel u. kann als eine Melidoessigsäure betrachtet werden, in welcher die Amidgruppen des Melamids durch Hydroxyl ersetzt sind. Vf. bezeichnet dieselbe als *Ammelidoessigsäure.*

$$C\left\{\begin{array}{l} H_2 \\ CN.OH \\ CN.OH \\ CN.OH \end{array}\right\}COOH$$

Leicht l. in h. W., unl. in A., krystallisiert in rhombischen oder monoklinen Täfelchen u. bildet eine Reihe schön krystallisierter u. wohl charakterisierter Salze: *Ammelidoessigsaures Kupfer*, $(C_5H_5N_4O_4)_2Cu + 6H_2O$, bildet schön ausgebildete, rhombische, dunkelblaue Täfelchen, die in k. W. vollständig unl. sind, in h. W. u. verd. Mineralsäuren, wie auch in Essigs. sich nur in Spuren l. *Silbersalz*, fällt durch Zusatz von Silbernitrat zu einer Lsg. von Ammelidoessigsäure. Der Nd. ist wahrscheinlich ein Gemenge zweier, verschiedenartig zusammengesetzter Salze. *Bleisalz*, $C_5H_4N_4O_4Pb$, wasserklare Krystalle, welche sowohl in k. wie in sd. W. unl. sind. *Barytsalz*, rhombische Täfelchen, in viel h. W. l., unl. in k. W. Das Salz ist ein Doppelsalz von der Formel $(C_5H_5N_4O_4)_2Ba + 2(C_5H_4N_4O_4Ba) + 8H_2O$. *Strontium-*

salz, dem vorigen ähnlich, $(C_5H_5N_4O_4Sr + 4H_2O$. *Kalksalz*, scheidet sich aus der Lsg. in flimmernden Krystallen ab, welche die Zus. $(C_5H_5N_4O_4)_2Ca + 4H_2O$ haben, aufser diesem Salze bestehen noch andere Kalksalze mit komplizierterer Zus. *Natronsalz*, $C_5H_5N_4O_4Na + 2H_2O$, weifse, seideglänzende Krystalle. *Kalisalz*, $C_5H_5N_4O_4K + 2H_2O$, dem Na-Salze ganz ähnlich. *Ammoniumsalz*, $C_5H_5N_4O_4NH_4 + 2H_2O$.

Erhitzt man Melidoessigsäure mit konz. HCl auf 180°, so erhält man durch Austritt von 3 Mol. Ammoniak aus derselben eine neue Säure, welche zu der Melidoessigsäure in einem ähnlichen Verhältnisse steht, wie die Cyanursäure zum Melamin, u. welche daher als *Cyanuroessigsäure* bezeichnet wird. Sie krystallisiert mit 1 Mol. H_2O als $C_5N_3H_5O_5 + H_2O$, ihre Konstitutionsformel ist die nebenstehende, u. ihre Bildungsgleichung aus Melidoessigsäure:

$$C\left\{\begin{matrix} H_2 \\ \left\{\begin{matrix} CN.O \\ CN.OH \\ CN.OH \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\}COOH$$

$$C_5H_8N_6O_2 + 3H_2O = C_5H_5N_3O_5 + 3NH_3.$$

Von den Salzen dieser Säure wurden dargestellt: *Kupfersalz*, $(C_5H_4N_3O_5)_2Cu + 2H_2O$, schwach blau gefärbte rhombische Tafeln, ll. in h. W., wl. in k. W. *Silbersalz*, $C_5H_2N_3O_5Ag_3 + H_2O$, weifses, krystallinisches Pulver, das sich am Lichte nur wenig ändert. *Barytsalz*, $C_5H_3N_3O_5Ba + 2H_2O$, wasserklare Krystalle, welche in sd. wie in k. W. so gut wie unl. sind. *Kalisalz*, $C_5H_4N_3O_5K + H_2O$, rhombische oder quadratische Säulen, in W. ll.

Durch Einw. von Jodäthyl auf das Ag-Salz der Cyanuressigsäure erhielt Vf. einen in seidenglänzenden Nadeln krystallisierenden Körper, welcher bei 208° schm. und bei 195° wieder erstarrte. Die Analyse ergab die Formel eines Äthers $C_5H_4(C_2H_5)N_3O_5$, welcher somit statt der erwarteten drei Mol. Äthyl nur eins im Mol. enthält. Es ist aber anzunehmen, dafs ursprünglich der gewünschte Ä. mit drei Mol. Äthyl vorhanden gewesen ist, dafs er aber durch häufiges Umkrystallisieren in der Siedetemperatur eine partielle Zers. erlitten hat. Der Äther ist saurer Natur u. liefert ein Silbersalz.

In der Voraussetzung, dafs durch gegenseitige Einw. von monochloressigsaurem Natron auf einfach saures, cyanursaures Natron sich das Natronsalz der Cyanuressigsäure unter Abspaltung von NaCl bilden würde, wurden beide Substanzen zusammen erwärmt. Der Erfolg war der erwartete, es bildete sich Cyanuressigsäure, $C_5H_5N_3O_5 + H_2O$, welche mit der oben beschriebenen, auf anderem Wege erhaltenen identisch war. (Jpr. [2.] **42**. 473—94. 7/11. 90.) SACHSSE.

P. Lazarew, *Über die Substitution des Wasserstoffes in aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Metallhaloïden.* An die Arbeiten HUGO MÜLLER's, der Schüler von L. MEYER, u. WILLGERODT's über die Substitution von Wasserstoff in arom. Verbb. durch Halogene bei Ggw. anderer Körper erinnernd, teilt Vf. die Resultate seiner Unterss. mit, die z. T. denen früherer Forscher widersprechen. Während L. MEYER's Schüler u. WILLGERODT fanden, dafs die Salze der I. u. II. Metallgruppe sich indifferent verhalten, erhielt Vf. positive Resultate bei Anwendung von NaCl, NaBr, KCl, KBr, $BaCl_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $HgCl_2$ u. $HgBr_2$; sie alle beeinflussen die Bromierung von Benzol mehr oder minder, wobei Metallchloride in Bromide sich verwandeln u. zur Bildung von HCl Anlafs geben. Die kräftigste Übertragungsfähigkeit fand Vf. bei Quecksilbersalzen, schwächer wirken die Salze des Cd, noch schwächer die des Zn, am schwächsten die Salze der Alkalimetalle. Die Jodierung wurde nun mit $HgCl_2$ untersucht; auch sie gelang. Vf. erblickt in dieser Wirkungsweise nicht (wie WILLGERODT) eine Funktion des Atomgewichtes, vielmehr ist die Halogenübertragungsfähigkeit nur von der Löslichkeit des betreffenden Salzes im arom. KW-stoffe. abhängig. (Ž. **22**. I. 386—88. Lab. d. k. Akad. Wissensch. St. Petersburg.) JANEČEK.

Gärungschemie und Bakteriologie.

J. Arthur Wilson, *Notiz über die Darstellung von Diastase.* Man weicht zwei Pfund besten Malzes mit 10%ig. A. 8 Stunden ein, preſst dann den A. ab u. filtriert. Zu dem vollkommen klaren Filtrate setzt man A., bis milchige Trübung entsteht, läſst einige Zeit stehen, dekantiert oder filtriert vom Nd., wäscht diesen, l. ihn in k. W., filtriert von dem ungelösten, fällt die Lsg. mit A. u. wiederholt das Lösen, Filtrieren u. Fällen noch ein- bis zweimal. Das erhaltene Prod. wird über Phosphorsäure im Vakuum getrocknet u. ist weiſs, ll. u. von hoher Wirksamkeit. (ChN. **62**. 227.) Bodländer.

J. Effront, *Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Diastase.* Vf. hat früher (**90**. II. 820) gefunden, daſs die Mineralsäuren und namentlich Fluſssäure auf die Milch- und Buttersäurefermente eine stark hemmende Wirkung ausüben. Um diese Eigenschaft der HF bei der Verzuckerung der Stärke anzuwenden, wo die Gegenwart dieser Fermente namentlich nachteilig ist, muſste nachgewiesen werden, daſs die den schädlichen Fermenten nachteiligen Gaben von HF noch keine ungünstige Wirkung auf Diastase haben. Die Diastase wurde erhalten, indem grünes Malz 8—10 Stdn. lang im zerriebenen Zustande mit dem fünffachen Gewichte W. stehen gelassen und dann die Fl. filtriert wurde. Als normales Verzuckerungsvermögen der Diastase hat Vf. bei den Verss. die Maltosemenge angenommen, welche sich in Probe 1 zu Anfang bildet. Diese Menge wird mit 100 ausgedrückt, sie entspricht für den vorliegenden Fall 2,76 g Maltose auf 100 ccm Fl. In der folgenden Tabelle enthält I die Zahl des Vers., II die HF in Milligrammen auf 100 ccm der Fl., die übrigen Kolumnen enthalten unter A die Maltose, unter B das Verzuckerungsvermögen der Diastase:

I	II	Zu Anfang		2. Tag		3. Tag		4. Tag		7. Tag	
		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
1.	0	2,76	100	1,89	68	1,59	57	0,32	12	0	0
2.	2	2,73	99	2,35	85	2,32	84	0,7	25	0,57	20
3.	3	2,76	100	2,39	87	2,38	87	1,08	40	0,83	30
4.	5	2,78	101	2,57	93	2,47	89	1,38	50	1,14	41
5.	7	2,88	104	2,61	95	2,53	91	2,21	80	1,18	43
6.	10	2,85	103	2,22	80	1,87	68	1,37	50	1,21	44
7.	13	2,79	101	1,80	65	1,77	64	1,23	45	1,23	45
8.	15	2,73	99	1,77	64	1,71	62	1,20	44	1,14	41
9.	20	2,37	86	1,83	66	1,41	51	0,87	32	0,81	29
10.	25	2,34	85	1,74	63	1,38	50	0	0	0	0

In der mit HF nicht versetzten Probe sinkt also das Verzuckerungsvermögen von 100% am ersten Tage auf 68, 57, 12% am 2., 3. u. 4. Tage, bis nach 7 Tagen die Fl. ihr Verzuckerungsvermögen vollständig verloren hat. Viel günstiger sind die Resultate bei den anderen Verss., auſser bei Nr. 10, u. man ersieht hieraus, daſs die Ggw. von HF allerdings der Konservierung der Diastase günstig ist, daſs aber auch Mengen von HF (25 mg pro 100 ccm), welche nach früheren Resultaten die Milch- und Buttersäuregärung ganz unterdrücken, für die Wirkung der Diastase schädlich sind. Die Verss. zeigen also, daſs der Zusatz von Fluſssäure u. auch von anderen Säuren unnötig ist.

Während bei den vorstehenden Verss. die Verzuckerungstemperatur 55° betrug, wurde bei den folgenden eine solche von 30° eingehalten. Die Resultate waren hier viel günstiger, u. Vf. schlieſst daraus, daſs die beste Verzuckerungstemperatur nicht, wie man gewöhnlich annimmt, bei 50—60° liegt. Diese Temperatur ist den Milch-

u. Buttersäurefermenten schädlich und nur aus diesem Gesichtspunkte für die Ausbeute günstig. Wenn es sich aber nicht mehr um die Bekämpfung dieser accessorischen Fermente handelt, welche nunmehr von dem Zusatze von Flufssäure übernommen werden kann, so liegt die Temperatur für die günstigste Wirkung der Diastase viel niedriger. (BPar. [3.] **4.** 627—32.) Sachsse.

O. Loew, *Verhalten niederer Pilze gegen verschiedene anorganische Stickstoffverbindungen.* Von diesen scheinen nur diejenigen ernähren zu können, welche in den Zellen leicht zu Ammoniak werden, und wenn von einer gewissen Art niederer Pilze wirklich freier N assimiliert werden kann, so wäre hier zunächst eine Umwandlung desselben in salpetrigsaures Ammoniak durch die Plasmathätigkeit anzunehmen. Während nun das NH_3 eine grofse Ernährungsfähigkeit besitzt, hat sich das so nahe stehende Hydroxylamin als ein äufserst intensives Gift erwiesen. Beide Körper unterscheiden sich nur dadurch, dafs ein Atom H im NH_3 durch Hydroxyl ersetzt wurde. Durch den Eintritt der negativen Hydroxylgruppe sind die beiden am N-Atom haftenden H-Atome in bedeutend beschleunigte Schwingungen versetzt worden, und dadurch ist das Hydroxylamin befähigt, bei sehr viel gröfserer Verdünnung und selbst in Form von Salzen noch mit den Aldehyden und Ketonen zu reagieren. Dieser Unterschied im chemischen Verhalten beider Basen liegt sicherlich auch der so verschiedenen physiologischen Wirkung zu grunde. Vf. hat bekanntlich die Ansicht ausgesprochen, dafs bei der Lebensbewegung im lebendigen Eiweifs Aldehydgruppen beteiligt sind, und es müssen daher alle diejenigen Stoffe, welche noch bei grofser Verdünnung mit Aldehyden reagieren, auch Giftwirkung besitzen.

Eine Bestätigung dieses Satzes sieht Vf. in der Giftwirkung des erst vor einigen Jahren entdeckten Diamids, das sich nicht nur für Spaltpilze als ganz untaugliche N-Quelle, sondern auch als intensives Gift selbst bei Gegenwart von gutem Nährboden wie Pepton erwiesen hat. Auch Hefe, welche mit einer 0,1 %igen Lsg. des mit Soda neutralisierten schwefelsauren Diamids zwei Tage lang in Berührung gestanden hatte, zeigte nur noch Spuren von Gärwirkung auf Glykose. Setzt man zu einer in lebhafter Gärung befindlichen Glykoselsg. 0,2 % neutralisiertes Diaminsulfat hinzu, so bemerkt man nach mehreren Stunden keine Abnahme der Gärthätigkeit. Es wäre nicht unmöglich, dafs das Diamid unter diesen Umständen in Ammoniak übergeführt wird. Auch das Phenylhydrazin, mit welchem das Diamid oder Hydrazin in engster Beziehung steht, besitzt bedeutende Reaktionsfähigkeit Aldehyden gegenüber und dem entsprechend Giftwirkung.

Die Ernährung der Pilze mit Nitraten erfolgt durch dieselben Vorgänge wie bei den chlorophyllführenden Gewächsen. In allen Fällen wird allem Anscheine nach durch die energischen Atomschwingungen im Protoplasma der Sauerstoff der Nitrate auf organische Verbb., z. B. Glykose, geworfen, wobei aufser CO_2 und W. organische Säuren (Oxalsäure) entstehen, während umgekehrt H an den N, oder im Falle der Reduktion von Sulfaten an den S tritt. Das so entstehende NH_3 oder H_2S wird sofort zur Eiweifsbildung verbraucht. Nach neueren Beobachtungen soll das Licht bei dem Prozesse der Eiweifsbildung förderlich sein, was Vf. indes nach Verss. mit Schimmelpilzen nicht bestätigen kann. Dem lebenden Protoplasma derselben steht offenbar eine solche Energie zu Gebote, dafs es der Mitwirkung des Lichtes bei der Reduktion der Nitrate und Sulfate nicht bedarf, und warum sollten sich die Zellen der grünen Gewächse so ganz anders verhalten und diese Funktion auf den Chlorophyllapparat beschränkt sein. Eine ausgiebigere Bildung von Amidosubstanzen in den Blättern wird wohl nicht durch den direkten Einflufs des Lichtes bedingt sein, sondern durch die gröfsere Menge vou Kohlehydraten und durch die sehr erleichterte und deshalb intensivere Atmungsthätigkeit, wodurch ein regerer Stoffwechsel und erhöhte Kraft gewonnen wird.

Da die Nitrate erst reduziert werden müssen, wenn Eiweifsbildung stattfindet,

so sollte man erwarten, dafs Ammoniaknährlsgg. weit günstiger wirken, als Nitratlsgg., wovon man sich auch bei Schimmelpilzkulturen leicht überzeugen kann. Doch in vielen anderen Fällen, bei höher stehenden Pflanzen sowohl als bei manchen Algen (Spiroygren) ist das Gegenteil der Fall. Spiroygren sterben in Lsgg. von Ammoniaksalzen bald ab, während die Spalt- und Sprofspilze von neutral reagierenden Ammoniaksalzen nicht den geringsten Nachteil erfahren. Erwägungen chemischer Art liefsen Vf. vermuten, dafs unter Umständen auch bei Sprofs- u. Spaltpilzen Nitrate eine günstigere Wirkung haben könnten, als Ammoniaksalze, nämlich bei wasserstoffreicheren Körpern als Nährstoffe. Die Umwandlung von Nitraten zu Ammoniak geht in zwei Phasen vor sich, indem sich zunächst Nitrit bildet.

Die Frage nach der Entwickelung freien Stickstoffs bei der Fäulnis ist in neuerer Zeit dahin entschieden worden, dafs sie nur stattfindet, wenn das faulende Gemisch salpetersaure Salze enthält. Die N-Entwickelung kann bewirkt werden durch die Einw. der bei der Fäulnis entstehenden Amide auf die aus der Reduktion der Nitrate hervorgehende salpetrige Säure. Zwar setzt dieser Vorgang saure Rk. voraus, allein, wenn man die so energische Plasmathätigkeit von Spaltpilzen bedenkt, so mufs man auch die Möglichkeit eines solchen Vorgangs in faulenden alkal. gewordenen Mischungen zugeben. Eine andere Möglichkeit für die N-Entwickelung wäre die Zers. des salpetrigsauren Ammoniaks; in jedem Falle könnte die Hälfte des entwickelten N aus dem faulenden Eiweifs stammen. Bei Fäulnisverss. mit nitrathaltigen Nährlssg. hat Vf. stets gefunden, dafs die N-Entwickelung erst beginnt, nachdem eine gewisse Menge Nitrit gebildet ist. Mit dem Aufhören der Gasentwickelung war auch kein Nitrit mehr vorhanden. Die Nitritbildung ist also ein Hauptfaktor dabei. Beschleunigt man die Reduktion der Nitrite zu Ammoniak durch stärkere alkal. Rk., so sinkt die Menge des entwickelten N. Sauere Rk. kann die Entwickelung verzögern oder ganz verhindern, weil hierbei auch die Nitritbildung leidet.

Um die Frage zu entscheiden, ob bei der N-Entwickelung Ammoniak oder Amidosäuren mit der salpetrigen Säure in Rk. treten, wurden passende nitrithaltige Nährlösungen mit Spaltpilzen infiziert und einesteils schwefelsaures Ammoniak, anderenteils Amidoessigsäure zugesetzt. Indes blieb jede Gasentwickelung aus. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dafs nur bestimmte Bakterienarten die N-Entwickelung ausführen und nur Verss. mit Reinkulturen entscheiden können. Wie einesteils gewisse Mikroben fähig sind, unter Umständen N zu entwickeln, so sind andere bekanntlich imstande, freien N in assimilierbare Form überzuführen. Hierbei wäre zunächst an die Entstehung von Ammoniumnitrit nach $N_2 + 2H_2O = NO_2.NH_4$ zu denken. Vf. hat wiederholt versucht, die Mikroben verschiedener Leguminosenknöllchen in N-freien Nährlsgg. zu züchten, aber ohne Erfolg. Auch Verss. mit Nostoc waren resultatlos. (Biol. Centralbl. **10**. 577—91 [15/11. Sept. 90.].) SACHSSE.

C. Chabrié, *Ein gasförmiges Antiseptikum.* Vf. hat geprüft, ob das gasförmige Fluormethylen fähig ist, die Entwickelung von Bakterien zu verhindern oder die Bakterien zu vernichten. Der Vers. wurde mit einem von BOUCHARD (1879) im Harne entdeckten pyogenen Bakterium gemacht und war von Erfolg begleitet. Vf. will die Einw. des Fluormethylens auf andere pathogene Mikroben, namentlich auch auf Tuberkelbacillen fortsetzen. (Cr. **111**. 749—50 [17/11.* 90.].) SACHSSE.

A. Zeidler, *Beitrag zur Kenntnis einiger in Würze und Bier vorkommender Bakterien.* Aus einer gehopften Würze, die beim Stehen in offenen Gefäfsen sehr bald trübe geworden war und einen sellerieartigen Geruch angenommen hatte, wurde ein Bakterium isoliert, das dem von FERD. COHN beschriebenen Bakt. termo hinsichtlich der Gestalt und der Beweglichkeit entsprach. In Würzegelatine und Weifsbierwürze-Agar wächst das Bacterium manchmal zu langen Fäden ohne Einschnürung aus, welche letztere aber häufig bei den aus der gelben schleimigen Decke in gehopfter

Würze isolierten Bakterien vorhanden ist; bei Kartoffel- u. Fleischsaftgelatine-Kulturen bleibt eine solche Entwickelungsform aus. In Reagensglaskulturen auf Würzegelatine bildet das Bacterium einen schmutzig hellgelben Impfstrich von griesigkörniger, glänzender Oberfläche, wobei die Gelatine nach 5—6 Tagen verflüssigt wird. Das Verhalten dieser Bakterien wurde noch in Würze und Bier während und nach der Gärung bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Während die Bakterien in sterilisierter Würze bei 15° R. gut gediehen, starben dieselben im Bier ab, sobald dasselbe bei 16 u. 24° R. aufbewahrt worden war; bei 24° R. war aber auch die Hefe vernichtet. In dem bei 5° R. gestandenen Bier waren Bakterien noch vorhanden. — Eine mit einem Gemisch von reiner Hefe und den Bakterien versetzte Würze wurde nach 14täg. Gärung bei 15° R. auf Flaschen gezogen. Nachdem letztere verkorkt u. bei 5°, 16° u. 24° R. 8 Wochen lang gelagert hatten, wurde ihr Inhalt bakteriol. untersucht. Das Bier war blank geblieben, unterschied sich auch sonst in keiner Beziehung von den ohne die Bakterienart angesetzten Kontrollproben. Der mkr. Befund des Bodensatzes zeigte überall eine geringe Anzahl von einzelnen u. in kurzen Ketten angeordneten Bakterien. In keinem Falle waren dieselben weder in Würze, noch in Fleischsaftgelatine entwickelungsfähig. Zusatz der Bakterien zu einer in der Hauptgärung sich befindenden Würze gab dasselbe Resultat. Auch weitere Verss. bewiesen, dafs die Bakterien durch Hefe schnell überwuchert wurden u. abstarben. Die Abtötung ist schon nach 48stündiger Gärung beendet. Ggw. von A. von $^1/_2$—3 % schadet dem Wachstum nicht, ebensowenig CO_2. (WBr. **7**. 1213—15. 21/11. 90. Berlin. Vers. u. Lehranst. Berlin.) PROSKAUER.

W. Weigmann, *Über bittere Milch.* Aufser den Erregern mancher Euterkrankheiten giebt es noch andere Bakterien, welche die Milch bitter zu machen vermögen. KRÜGER (Molk. Ztg. 1890. Nr. 30) glaubt, dafs die Schuld des bitteren Geschmackes der Milch möglicherweise der durch die Lebensthätigkeit der Bakterien gebildeten Buttersäure zuzuschreiben sei, und giebt eine Zusammenstellung von solchen Bakterien, welche aus den Bestandteilen der Milch diese Säure zu bilden vermögen, darunter befindet sich auch eine in bitterer Milch aufgefundene Bakterienart, welche dem Proteus vulgaris HAUSER sehr ähnlich oder womöglich mit ihm identisch ist.

Vf. beschreibt nun eine Bakterienart, welche er sogar in süfser Milch fand, die aber die Eigenschaft besitzt, Milch bitter zu machen, wenn sie sterilisierter Milch hinzugesetzt wird. Das Bakterium vermag Lackmusgelatine zu röten, fällt aus der Milch kein Caseïn, bewirkt keine besonders bemerkenswerte Gasbildung und produziert in Milch keine Buttersäure. Da das Bakterium Kolonien bildet, ähnlich den zu den Fäulnisbakterien gerechneten fluoreszierenden Bacillen, so wurden auch mit einigen Spezies der letzteren Verss. angestellt, welche aber nicht den bitteren Geschmack zu produzieren vermochten. Da aber auch die oben erwähnte Bakterienart ein Ferment bildete, welches Caseïn l., so war es nicht ausgeschlossen, dafs die durch diesen Prozefs gebildeten Umwandlungsprodd. den bitteren Geschmack verschuldeten. Zu dieser Gruppe scheint auch der KRÜGER'sche Bacillus zu gehören. Bac. mycoides u. subtilis, welche beide sehr stark leim- und caseïnlösend sind, machten die Milch sehr langsam (nach 48 Stdn.) und nur ganz schwach bitter.

Die Bacillen der bitteren Milch lieferten bei Verbutterung der letzteren ein schmieriges Prod., eine Eigenschaft, die dem Mycoides u. Subtilis nicht zukommt. Es ist sehr leicht denkbar, dafs es weniger die eiweifslösende Eigenschaft der Bakterien ist, welche die Butter schmierig macht, sondern vielmehr ihre Eigenschaft, die wenigen Mengen Caseïn in gewisser Weise zu zersetzen und vielleicht dabei das Fett in Mitleidenschaft zu ziehen. Backsteinkäse, welcher aus einer durch den in Rede stehenden Bacillus bitter gemachten Milch hergestellt worden war, hatte normales Aussehen und normalen Geschmack (MZ. **19**. 881—83. Kiel.) PROSKAUER.

W. Weigmann, *Neue Mitteilungen über Rahmsäuerung mittels Reinkulturen*

von Säurebakterien. Anschliefsend an seine frühere Mitteilung (**90**. II. 356) berichtet Vf. über weitere Verss. der Säuerung des Rahmes mit Reinkulturen, welche zu guten Resultaten geführt haben. Der mit Hilfe der Reinkulturen gehobene Fehler war meist sog. „ölige Butter“ gewesen, welche also einen an Mineralöl erinnernden Geschmack besitzt. Vielfach wurde beobachtet, dafs der beseitigte Fehler, der seine Ursache in groben Verunreinigungen hatte, nach einiger Zeit schon wieder auftrat. Man verfährt bei der Rahmsäuerung am besten so, dafs eine gröfsere für 2—3 $^0/_0$ Sauer ausreichende Menge zentrifugierter oder abgerahmter Milch bei niedriger Temperatur stehen gelassen, dann wieder auf 20—25° gebracht und mit der Reinkultur versetzt wird. Statt des Abkühlens kann man auch möglichst fettfreie Milch auf 60° anwärmen. Durch beide Verfahren werden die in der Milch enthaltenen Bakterien in ihrer Lebensfähigkeit gelähmt. Die Milch mit der zugesetzten Reinkultur bleibt dann bei gewöhnlicher Temperatur, womöglich in einem unbewohnten Raume stehen, bis sie sähmig geworden ist. — Mit dem Rahm verfährt man ebenso. Die Einführung der Säuerungsreinkulturen empfiehlt sich ebenfalls beim Fütterungswechsel der Tiere; diese Übergangszeit, welche auf den Kot der Tiere und somit auch auf die in der Milch vorhandenen Bakterien von Einflufs ist, wird demzufolge reich an Schwankungen in der Güte der Butter sein müssen. — Die mit Säurekulturen hergestellte Butter hat aber auch den Vorteil, dafs sie beständig einen bestimmten, sich gleich bleibenden Geschmack behält. Vf. betont schliefslich, indem er den Molkereibetrieb mit dem Brauereigewerbe vergleicht, wie durch Verwendung von Reinkulturen eine gröfsere Sicherheit im Betriebe sich wird ausbilden müsse. (MZ. **19**. 944—47. Kiel.) Prosk.

W. Wyssokowicz, *Über den Einflufs des Ozons auf das Wachstum der Bakterien.* Die bisher angestellten Unterss. über Ozon ergaben im allgemeinen das Resultat, dafs dasselbe zwar jeden Fäulnisgeruch beseitige, aber als Desinfektionsmittel unbrauchbar sei. Vf. erweiterte die Unterss. darauf hin, dafs er auch die Wirk. auf die Nährböden prüfte. Ein Reagensglas mit schief erstarrter Gelatine oder Agar wurde mit einem Phosphorstückchen enthaltenden Glasröhrchen beschickt; die Nährböden wurden mit pathogenen und nicht pathogenen Mikroorganismen geimpft. Zur Bestimmung des Ozons, welches sich durch den Phosphor entwickelte, diente das Wurster'sche Tetrapapier, aus dessen verschieden intensiver Bläuung er nach der von Wurster gegebenen Skala den Prozentgehalt an Ozon berechnete (**88**. 642). Da die Ozonentwickelung am stärksten zwischen 20—22° C. war, wurden die Kulturen fast ausschliefslich bei dieser Temperatur gehalten. Die Tiefenwirk. des Ozons in der Gelatine erkannte er durch Kontrolröhrchen, in welchen die Gelatine mit Phenolphtaleïn gefärbt war; dieselbe war gewöhnlich nach 8 Tagen in ihrer ganzen Ausdehnung entfärbt. Das Resultat war, dafs, wenn der Ozongehalt 20 mg auf 100 cbm Luft überstieg, sich eine deutliche Verzögerung des Wachstums der meisten Bakterien bemerkbar machte. Die Übertragbarkeit und die Virulenz solcher unter Ozonwirk. kümmerlich gewachsener Bakterien hatte aber in keiner Weise abgenommen. Anders verhielt es sich mit dem Nährmedium. Wurde dieses 2—4 Tage lang der Ozonwirk. ausgesetzt, so gingen pathogene Bakterien nicht mehr darauf an, und von nicht pathogenen wuchsen nur noch der Indicus u. Prodigiosus. Dieses Verhalten änderte sich auch durch Verflüssigung der Gelatine nach Ozonisierung und Wiedererstarrenlassen nicht. Die so veränderte Gelatine rötete Lackmuspapier und ergab beim Titrieren einen 0,1 $^0/_0$ HCl entsprechenden Säuregehalt. Die Gelatine blieb auch nach ihrer Neutralisierung und Wiederimpfung steril. Vf. schliefst, dafs nach seinen Untersuchungen es keineswegs ausgeschlossen, vielmehr sehr wohl möglich sei, dafs das Einatmen einer ozonreichen Luft auf den Organismus, speziell bei Erkrankung der Atmungsorgane, günstig einwirke. (Mittlg. aus Dr. Brehmer's Heilanstalt für Lungenkranke. 1890. Görbersdorf; Cm. **28**. 790—91. 1/11. 90.) Proskauer.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Rubner, *Die Beziehungen der atmosphärischen Feuchtigkeit zur Wasserdampfabgabe.* Da man zur Zeit weder über die Ausscheidungsgröfse des Wasserdampfes, noch die Bedingungen der Ausscheidung etwas Sicherstehendes weifs, noch ein Mafs kennt, nach welchem der Feuchtigkeitszustand der Atmosphäre für hygienische Zwecke bemessen werden soll, so hat Vf. sich dieser Frage zugewandt. Dieselbe gliedert sich: 1. in eine Untersuchung über den direkten Einflufs der Atmosphäre auf die Wasserdampfausscheidung als einen passiven Vorgang, 2. in eine Feststellung, inwieweit der Organismus selbst aktiv Wasserdampf ausstöfst trotz entgegenstehender Hindernisse, u. wie er diese überwindet. Hieran schliefst sich dann die Beurteilung der zulässigen Verdampfung oder des „normalen Wasserverlustes" u. die Feststellung jener Mefsmethoden der Luftfeuchtigkeit, welche hierzu Verwendung finden können. Nach Darlegung der Untersuchungsmethode werden zunächst „die Schwankungen des Wasserdampfgehaltes der Luft bei gleichbleibender Temperatur u. ihre Rückwirkung auf die Wasserdampfabgabe" festzustellen versucht, wobei sich ergab, dafs sich Schwankungen der relativen Feuchtigkeit deutlichst in der Wasserverdampfung des Versuchstieres ausdrückten. Das hungernde Tier reagiert sofort auf alle Schwankungen des Wasserdampfgehaltes der Atmosphäre. Wenn die relative Trockenheit von 100 auf 45 fiel, nahm die Wasserdampfausscheidung fast um dieselbe Gröfse (von 100 auf 43) ab. Bei einem reichlich gefütterten Tiere vermag zwar erhöhte Luftfeuchtigkeit, die Wasserdampfabgabe einzuschränken, aber in einem offenbar weit geringerem Verhältnisse, als bei einem nicht oder nur mäfsig gefütterten oder geringfügig überfütterten Tiere. Bei gleichen Schwankungen der relativen Feuchtigkeit ist der Effekt der Verminderung oder Vermehrung der Wasserdampfabgabe ein ungleicher. Weiter wurde die Wirkung der Temperatur der umgebenden Luft auf die Wasserdampfabgabe untersucht, dessen Minimum nicht bei der tiefsten Temperatur, sondern zwischen 10—20°, anscheinend bei 15° C. liegt. Läfst man von diesem Punkte ab die Temperatur sinken, so mehrt sich die Wasserdampfabgabe um 41%, u. steigert sich die Temperatur, so nimmt sie um 79% ab. Was nun den Einflufs der Nahrungszufuhr anbetrifft, so ergab es sich, dafs neben relativer Feuchtigkeit u. Temperatur der umgebenden Luft die Ernährung ein gleich wichtiges Moment der Wasserdampfausscheidung ist. Die Wrkgg. der Nahrungszufuhr sind bei verschiedenen Temperaturen ungleich, teils mächtige, teils vollkommen untergeordnete. Schliefslich wurden bei den Verss. die Behaarung des Tieres u. die Arbeitsleistung des Menschen in Betracht gezogen. Aus allen Darlegungen wird nunmehr folgender Schlufs auf die aktiven u. passiven Vorgänge der Wasserdampfabgabe gezogen: „Einen einheitlichen Normalgehalt der Luft an Feuchtigkeit giebt es nicht, wohl aber für alle möglichen Körperzustände je einen zweckmäfsigen Feuchtigkeitszustand. Auf den letzteren zielen die Aufgaben der Hygiene hin." Rein passiv wird in allen Fällen die Wasserverdampfung durch hohe Trockenheit erleichtert, durch hohe Feuchtigkeit unterdrückt; einen aktiven Vorgang zeigen uns in seinem ganzen Wechsel die mit der Behaarung, dem Ernährungszustand und sicherlich auch dem Fettbestande sich ändernde Temperaturkurven, welche Vf. entwickelt hat. Die Beurteilung des Trockenheitsgrades der Luft und die Frage der sanitären Zulässigkeit desselben unter bestimmten Verhältnissen kann nur nach Mafsgabe des dem Körper entzogenen W. erbracht werden. Je gröfser die Eindickung der Säfte ist, um so gröfser ist der Trockenheitsgrad oder doch wenigstens die Gesamtheit der aktiven und passiven Vorgänge des Wasserverlustes. Die sorgfältige Regulierung des Wassergehaltes mufs durch besonders wirksame Einrichtungen gewährleistet sein. Neben dem Durste ist der sicherste Wächter des normalen Wassergehaltes die Verweigerung der Nahrung, wodurch aus den zerfallenden Organen W. gewonnen u. der Dursttod verzögert wird.

Körpergröfse und Wasserdampfabgabe wurden ebenfalls in ihren Beziehungen zu einander bestimmt. Unter nahezu völlig übereinstimmenden Feuchtigkeitsverhältnissen wurde gefunden, dafs der Wasserverlust in 24 Stdn. in Prozenten beträgt:

beim Menschen . .	(70 kg)	1,261 %	des	Körpergewichtes
„ Hund . . .	(31 „)	1,734 „	„	„
„ „ . . .	(12 „)	1,064 „	„	„
„ „ . . .	(4,5 „)	1,155 „	„	„
„ Meerschweinchen	(0,5 „)	1,127 „	„	„

Letzteres, das dreimal mehr Wärme bildet, wie der Mensch, pro Kilogramm, giebt auch nicht mehr Wasserdampf wie dieser ab: die aufgeführten Warmblüter erleiden bei gleichen austrocknenden Verhältnissen den gleichen Verlust an W.

Von den klimatologischen Faktoren ermöglichen zwei eine Beurteilung des Feuchtigkeitszustandes und ihrer Rückwirkung auf den Organismus: der Grad der relativen Sättigung der Luft und die Lufttemperatur, bei welcher die Feuchtigkeit einwirkt. Die Anwendung der Atmometer für diesen Zweck ist hierbei nicht am Platze. Das letzte Kapitel der Arbeit bespricht die Feststellung der zulässigen Feuchtigkeitsgrenzen, innerhalb deren die Luftfeuchtigkeit Schwankungen, ohne Nachteile für die Gesundheit u. das Behagen zu verursachen, unterliegen darf. (AH. **11**. 138—242. Marburg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

H. Schreib, *Das Gutachten des Kaiserl. Gesundheitsamtes, betr. die Verunreinigung der Werre* (**89**. II. 95). Die Arbeit bildet eine Entgegnung auf die seitens RENK (**90**. II. 887) publizierte Berichtigung zu der (**90**. II. 887) referierten Kritik des Vfs., unter Wiederholung der Thatbestände, welche zu den Schlufsfolgerungen des Gesundheitsamtes geführt haben sollen. (ZAng. 1890. 672—74. 15/11.) PROSKAUER.

M. v. Pettenkofer, *Über Verunreinigung und Selbstreinigung der Flüsse.* Zur Verhütung der Flufsverunreinigung liegt es vom theoretischen Standpunkte nahe, jeden Zuflufs, aufser dem von reinem und gereinigtem W., zu verbieten. Dieser souveränen Mafsregel steht aber die Erfahrungsthatsache gegenüber, dafs in viele Flüsse schon seit Jahrtausenden stark verunreinigte Abwässer geleitet werden, ohne dafs es den Flüssen u. deren Anwohnern Schaden gebracht hätte (z. B. Rom, Hamburg-Altona). Andere Flüsse allerdings sind durch die steten Zuflüsse verpestet, wie die Seine durch die Abwässer von Paris. Einen Teil der verunreinigenden Stoffe bilden die Fäkalien, und die Verunreinigung eines Flusses mit diesen läfst dieselbe manchen Leuten schrecklicher erscheinen, als mit anderen Stoffen. So hätten sich mehrere Städte an der Isar unterhalb München an das bayerische Staatsministerium gewandt mit der Bitte, im Interesse der öffentlichen Gesundheit die Einführung der Fäkal- und Harnstoffe der Stadt München durch die Münchener Kanäle in die Isar ohne vorgängige genügende und durchgreifende Reinigung des Kloakenw. nicht genehmigen zu wollen. Vf. weist nun nach, dafs jetzt schon ca. 80 % sämtlicher Fäkalien Münchens in die Isar gehen, ohne dafs die genannten Städte Übelstände bemerkt haben, ferner, dafs selbst bei einem Maximum von Fäkalien u. einem Minimum des Isarwassers die Verdünnung so grofs sei, dafs von einer Belästigung oder gar schädlichen Verunreinigung keine Rede sein könne. Bei Einführung sämtlicher Fäkalmengen der jetzigen Einwohnerzahl (280 000) u. bei niedrigstem Wasserstande der Isar berechnet sich die Menge des Kotes auf 10,6 mg u. des Harnes auf 102 mg pro Liter Isarw. Die nach dieser Berechnung hergestellten Mischungen sind völlig klar, geruch- und farblos u. bleiben es auch, wenn man für München die doppelte Einwohnerzahl und die doppelte Menge von Fäkalien annimmt. In anderen Fällen liefse sich die Stärke der Verunreinigung ebenfalls berechnen, u. es sei unrichtig zu sagen, man könne die Verunreinigung erst beurteilen, wenn die Abwässer thatsächlich in den Flufs geleitet würden.

Die Gegner der Schwemmkanalisation stützen sich ferner auf die hypothetische Möglichkeit, daſs durch dieses System Infektionskrankheiten verbreitet werden können. Vf. führt Beispiele an, daſs Epidemien längs der Flüsse unterhalb plötzlich aufhörten oder auch oberhalb plötzlich erschienen, oder daſs sie fluſsaufwärts fortschritten. In München, Würzburg u. Bonn würden schon seit langer Zeit die Fäkalien der Krankenhäuser in die Flüsse entleert, und nie sei an den unterhalb gelegenen Orten eine Beeinflussung bemerkt worden. Pathogene Bakterien können sich eben im Fluſsw., namentlich den vielen mit eingeleiteten anderen Bakterien gegenüber nicht lange lebend erhalten. Nach Unterss. von PRAUSNITZ (**90.** I. 866) habe der Bakteriengehalt des Isarw. 33 km unterhalb München bei Landshut bereits um 92°/₀ abgenommen.

Ein ähnliches Beispiel liefere die Rhone, in welche zu Genf alle Closets und Siele entleert werden, u. deren W. bei Lyon, der choleraimmunen Stadt, nach einer Unters. von SORTET und DESPEIGNES nur noch 51 Keime gezählt habe und zur Wasserversorgung der Stadt verwendet wird. Hierher gehöre auch die Beobachtung von CRAMER, wonach trotz einer Typhusepidemie in einem an der Wasserleitung für Basel gelegenen Dorfe keine Epidemie in Basel ausbrach, obwohl von dem genannten Dorfe aus Jauche in die Leitung gelangt war. Die Trinkwassertheorie habe nur theoretische, aber keine experimentellen Grundlagen, es sei noch kein Infektionsvers. mit Trinkwasser gelungen. Durch die Assanierungswerke, spez. durch das eingeführte Schwemmsystem und die Abschaffung der Abtrittsgruben sei in München die Mortalitätsziffer um 12°/₀ gesunken. Die Selbstreinigung der Flüsse sei noch nicht aufgeklärt, sei aber Thatsache. Bei Flüssen mit raschem Laufe ist sie eine energischere; die Sedimentation kann aber bei einer Geschwindigkeit von 1,2 m in der Sekunde, wie sie die Isar hat, keine Rolle spielen. Vf. ist der Ansicht, daſs man Sielwasser, somit Fäkalien, unbedenklich einem Flusse übergeben kann, der das 15fache Wasserquantum u. dieselbe Geschwindigkeit wie das Sielwasser (0,4—0,6 m in der Sekunde) habe. (Münch. Allgem. Ztg. 1890. Nr. 175; VNa. **5.** 223—25. Vortrag 30. Vers. D. Ver. Gas- u. Wasserfachmänner München.) PROSKAUER.

H. Schreib, *Über die Ursache von Übelständen in Fluſsläufen.* In dem zwischen der Stärkefabrik bei Salzuflen u. der Stadt Herford schwebenden Streite (**89.** I. 95; **90.** II. 887) sind die Algenbildungen, welche in der Werre bei letztgenannter Stadt auftreten, dem Abw. der Fabrik zur Last gelegt worden. Diese Algenbildungen haben aber ein allgemeines Interesse, da dem Vf. auch von anderer Seite ähnliche Beobachtungen mitgeteilt worden sind. An der Verunreinigung der Fluſsläufe tragen die Stauwerke eine groſse Schuld, indem sie 1) die massenhafte Bildung von Algen begünstigen, welche in Fäulnis übergehen u. durch Gestank Belästigung erregen, 2) das Fischsterben und die Verringerung der Fischbestände bewirken. Die in den Fluſsläufen vorkommenden Algen gehören einerseits zu den Diatomaceen und andererseits zu den Spaltpilzen (Beggiatoa, Sphaerotilus, Septomitus etc.). Beide Gruppen sind häufig miteinander verwechselt worden. Während die letztere Art wohl meist nur durch die Abwässer hervorgerufen wird, ist das massenhafte Auftreten der Diatomaceen etc. auf die Stauwerke zurückzuführen. Die Spaltpilze bedürfen eines nährstoffhaltigen Abwassers; die starke Verdünnung ist zwar das beste Mittel, um ihr Wachstum zu verhindern, doch ist solche nicht überall anwendbar. Auch in trübem W. kommen die Pilze nicht so gut fort, wie in klarem, denn enthält ein Abw. neben den Nährstoffen viele suspendierte Stoffe, so wächst Beggiatoa nicht gut. In einem Falle wurde beobachtet, daſs sie stärker wuchs, als die Abwässer geklärt wurden. Die Temp. hat wenig Einfluſs auf das Gedeihen der letzteren Alge; selbst bei 2—3° Temp. des W. wuchs die Alge noch, jedoch traten die Fäulniserscheinungen nicht so deutlich hervor. Wenn im Winter die Spaltpilze nicht so gut wie im Sommer fortkommen, so liegt das daran, daſs in der kälteren Jahreszeit der Wasserstand des

Flusses durchschnittlich ein höherer u. daher auch die Verdünnung des Abw. eine größere ist. Auch tritt in dieser Jahreszeit häufigere Trübung des Wasserlaufes durch Regen und Schneeschmelzen ein. Die Spaltpilze gedeihen am kräftigsten in stark fließendem W., worin sie den zu ihrer Ernährung notwendigen Sauerstoff reichlich vorfinden. Nur an solchen Stellen, wo die Beggiatoa reichlich wächst, entstehen eigentliche Übelstände nicht, da die lebenden Pilze nicht faulen. Nur an ruhigen Stellen des W., wo die losgerissenen Pilze sich zu Boden setzen, gehen sie in Fäulnis (durch Sauerstoffmangel erstickt) zu Grunde.

Da, wo eine starke Verdünnung des Abw. aus natürlichen Umständen nicht stattfinden kann, läßt sich das Wachstum der Pilze entweder durch unterbrochenes Ablassen des Abw. erreichen oder durch Gärenlassen des letzteren. Man kann auch das Abw. event. mit Flußw. verd. eine lange Reihe von Gräben durchlaufen lassen, um in diesen die Beggiatoa zum lebhaften Wachstum zu bringen. Am Ende der Gräben befindet sich ein Sammelteich zur Abscheidung fortschwimmender Pilze. Auf diese Weise würden die Nährstoffe dem Abw. entzogen. Chemikalien helfen gegen die Beggiatoa wenig.

Die aus „Spaltpilzen bestehenden Algenmassen“ wird man meistens auf Zuflüsse aus menschlichen Wohnungen oder Betrieben zurückführen müssen; doch entstehen sie auch wohl durch faulende Pflanzen, welche ihre l. Stoffe an das W. abgeben.

Die Diatomaceen, Oscillarien etc. wachsen, unabhängig von Zuflüssen irgend welcher Art, auf dem Grunde der Wasserläufe, nehmen ihre Nahrung nicht aus den im W. gel. Stoffen, sondern aus einem festen Nährboden; sie verlangen ruhiges W. und feinen thonigen, mit organischen Resten durchsetzten Schlamm und überziehen den Boden mit einer dichten grauen oder schwärzlich-grünen Decke. Durch die sich entwickelnden Gasblasen werden sie an die Oberfläche des Wassers gerissen. Sehr günstig für das Aufsteigen der Algen sind warme sonnige Tage und kühle Nächte. Abw. von Fabriken hat mit ihrer Entwickelung nichts gemein. In Flußläufen vermehren sie sich am stärksten da, wo das W. ruhig fließt. Treiben Algenfladen durch Mühlräder oder Turbinen, oder fallen sie mit dem W. über die Wehre, so werden sie zerschlagen u. die in kleine Teilchen zersprengten, von Gasblasen befreiten Massen sinken zu Boden, nachdem sie in das ruhige W. des nächsten Staues gelangt sind. So übt die Zahl der Wehre einen Einfluß auf die Vermehrung der Algen aus. Dieselbe Ursache ist auch in der Werre bei Herford für die reichliche Algenbildung vorhanden. (ZAng. 1890. 675—80. 15/11.) Proskauer.

Stockmeier, *Über den Einfluß von bleihaltigem Lote auf Spirituosen.* Kognak hatte beim Aufbewahren in einer Feldflasche aus verzinntem Eisenbleche mit stark bleihaltigem Lote in kürzester Zeit Blei u. Zinn aufgelöst. Der Kognak enthielt in 100 ccm 0,0174 g Pb, 0,0456 g Sn u. 0,1622 g Fe; er hatte eine grünschwarze Färbung, welche von der Einw. des Eisens auf die beim Lagern des Kognaks in eichenen Fässern stets in Lsg. befindliche Eichengerbsäure herrührte. Während die Verzinnung nur schwach angegriffen war, war diejenige an den Lotstellen und das Lot selbst stark korrodiert. Es wurden gefunden:

	in der Verzinnung	im Lote
Pb	1,45 %	55,78 %
Sn	98,17 „	44,11 „
Cu	0,41 „	0,07 „

Vf. ist der Meinung, daß die Schädlichkeit der Bleizinnlegierungen mit hohem Bleigehalte nicht nur auf der Menge des gel. Pb beruhe, sondern sicherlich auch auf der des Sn. (VBayr. **9**. 29—30. [16/5.* 1890. Erlangen.] Nürnberg.) Proskauer.

Alfred Bertschinger, *Zur Beurteilung von Bier.* Vf. teilt die von ihm im Auftrage des Vereines Schweizer. analyt. Chemiker für die Beurteilung des Bieres auf-

gestellten u. begründeten Thesen mit besonderer Berücksichtigung der Schweizerischen Verhältnisse u. auf Grund von 400 Bieranalysen mit, welche letzteren er selbst, sowie andere Chemiker ausgeführt hatten. Diese Normen hat der genannte Verein mit wenigen Abänderungen angenommen. Demzufolge versteht man unter „Bier" das aus Gerstenmalz, Hopfen, Hefe u. W. durch Maischen u. alkoh. Gärung hergestellte Getränk. Andere Getreidearten für Gerste sollen angegeben werden, Surrogate für Malz oder Hopfen sind unzulässig. Das Bier muſs klar (darf höchstens leise opalisierend) sein; trübes Bier ist zu beanstanden, hefetrübes Bier gesundheitsgefährlich, bakterientrübes Bier zu verwerfen. Das Bier soll mehr Extrakt als A. enthalten u. aus einer mindestens 12 %igen Stammwürze hervorgegangen sein. Der wirkliche Vergärungsgrad soll wenigstens 48 % betragen. Biere mit niedrigerem Vergärungsgrad, welche zudem mehr als 3 % Maltose enthalten, sind als zum Ausschank unzulässig zu beanstanden. Auf die sog. Doppelbiere (Bock- u. Salvatorbier) findet diese Bestimmung keine Anwendung. Die Mineralbestandteile sollen nicht mehr als 3 % betragen. Die Acidität eines normalen Bieres, als Milchsäure berechnet, soll zwischen 0,9—2,7 g auf 1000 g Bier betragen (100 g Bier also 1—3 ccm Normalnatron zur Neutralisation erfordern). Die vorhandene Essigsäure darf 0,6 g in 1000 g Bier (1 ccm N-Natron für 100 g Bier) nicht übersteigen. Der Stickstoffgehalt soll mindestens 0,3 % von der ursprünglichen Stammwürze betragen, für den Gehalt an Phosphorsäure gilt die nämliche Forderung. Für Glycerin wird als Maximum 0,4 % gefordert. Salicylsäure u. Borsäure darf nicht vorhanden sein, SO_2 ist nur bis auf 14 mg (= 50 mg $BaSO_4$) in 1000 g Bier zulässig. Bierkouleur darf nicht angewandt werden; dunkles Bier soll seine Farbe lediglich dem Farbmalz verdanken. Nur solche Bierdruckapparate sind zu billigen, welche mit kondensierter CO_2 arbeiten; Spritz- und sog. Moussierhähne dürfen keine Verwendung finden.

Vf. begründet diese Normen für die Beurteilung des Bieres. Aus diesen Motiven ist u. a. Folgendes hervor zu heben. Bei dem zulässigen niedrigsten Vergärungsgrad von 48 % stellt sich das Verhältnis von A. zu Extrakt wie 1 : 2,17 u. deren Menge bei der Minimalstammwürze von 12 % für A. zu 2,88 % u. für Extrakt zu 6,25 %. Das Verhältnis von 1 A. zu 1 Extrakt entspricht einem Vergärungsgrad von ca. 66,67 u. bei $^1/_2$ %iger Stammwürze einem Gehalt an A. u. an Extrakt von je 4 %. Die Forderung von mindestens 48 % wirklichem Vergärungsgrad u. mehr als 3 %. Maltose ist gegen das „junge Bier" gerichtet. Ein geringerer N-Gehalt, als der oben angegebene, kann auf die Verwendung von Malzsurrogaten schlieſsen lassen. Der P_2O_5-Gehalt der schweiz. Biere war nicht so schwankend, als er sonst angegeben zu werden pflegt. Im groſsen u. ganzen lehnen sich die Motive denen an, welche von den bayerischen Chemikern (Hilger, Vereinbarungen etc.) angegeben wurden.

Der Aufsatz schlieſst mit drei Tabellen: 1. die Zus. schweizer. Biere, 2. ausländischer Biere, 3. Untersuchungen über den Einfluſs der Lagerung auf die Zus. von Bier, u. mit der Wiedergabe der Beschlüsse des Vereines Schweizer analytischer Chemiker betr. die Unters. von Bier vom 28/9. 89. (ZAng. 1890. 665—71. 15/11. Zürich.) Proskauer.

M. Schrodt u. **H. Tiemann**, *Versuche mit einer dänischen Handzentrifuge von Burmeister und Wain.* Die Zentrifuge stammte aus der Maschinenfabrik H. C. Petersen & Co. in Kopenhagen; 45 Umdrehungen des Kurbelrades bewirkten 7200 Umgänge der Trommel in der Minute. Letztere faſst 2 l, hat eine cylindrische Gestalt u. besitzt am Boden einen becherförmigen Einsatz, während an der inneren Trommelwandung zwei senkrecht stehende Flügel befestigt sind, welche sich nach oben zu kleinen Kammern erweitern. Durch einen Schlitz, der sich zwischen jeder der beiden Kammern u. der Trommelwandung befindet, gelangt die Magermilch in die Kammern u. tritt von dort durch zwei Öffnungen, welche den Trommelhals senkrecht durchbohren, nach auſsen. Der Rahm dagegen findet seinen Austritt durch

zwei die Wandung des Trommelhalses wagerecht durchziehende Öffnungen. Ähnlich wie bei dem Separator von DE LAVAL werden Rahm u. Magermilch von zwei übereinander liegenden, aber miteinander befestigten Blechkolben aufgenommen u. nach aufsen abgeführt. Die Zentrifuge entrahmte in der Stunde durchschnittlich 175 kg Milch von 30,6° u. bei 7246 Umdrehungen der Trommel in der Minute bis auf einen Fettgehalt der Magermilch von 0,369%. Unter Verwendung der Milch mit einem durchschnittlichen Fettgehalte von 3,174% u. unter Gewinnung einer durchschnittlichen Rahmmenge von 21,21% betrug der Ausrahmungsgrad 90,84%. Die Zentrifuge erfordert eine grofse Betriebskraft; auch wird auf die unvorteilhafte Konstruktion der Vorkehrung hingewiesen, unter der das Einströmen der Milch in die Trommel geschieht. (MZ. **19**. 823—25. 15/10. 1890. Kiel.) PROSKAUER.

F. Fouché, *Gefäfse zum Konservieren und zum Transporte der Milch und anderer Erzeugnisse.* Die Gefäfse sind so konstruiert, dafs sie auf die für die Sterilisierung notwendige Temperatur erhitzt und alsdann wieder abgekühlt werden können, ohne dafs die äufsere Luft hinzutreten u. neue Sporen zuführen kann. Aufserdem müssen die Gefäfse vollständig gefüllt sein, um die Trennung des Butterfettes von der Milch zu verhüten, welche beim Transport der nicht vollkommen gefüllten Kannen stattfinden würde. Die besonders konstruierten Kannen tragen auf dem Deckel während des Erhitzens Expansionsgefäfse, die nach der Abkühlung wieder entfernt werden. (MZ. **19**. 826—27.) PROSKAUER.

Entrahmungsversuche *mit Zentrifugen verschiedener Konstruktion.* Die Verss. wurden 1. mit der BRAUN'schen, 2. BECHTOLSHEIM'schen grofsen a-Handzentrifuge, 3. mit der kleinen dänischen B-Zentrifuge (BURMEISTER u. WAIN), u. 4. mit der Balancezentrifuge für Kraftbetrieb angestellt. Die erste ergab bei einer stündlichen Leistung von 100—120 l Milch eine Ausrahmung bis auf 0,3—0,4%; die Zentrifuge Nr. 2 war allen anderen weit überlegen, sie rahmte bis auf 0,13% aus; bei Nr. 3 betrug der Ausrahmungsgrad bis 96%, und bei der letzteren wird die Verwendung einer geringeren Zulaufsmenge von Milch bei etwas niedrigerer Temperatur, als bei den anderen empfohlen. (Thätigk.-Ber. d. Milchw.-Inst. Proskau 1889/90; MZ. **19**. 845—46.) PROSKAUER.

Polyt, *Zur Margarinefrage.* Da die bisherigen Methoden zum Nachweise der Margarine in Butter nicht ausreichend sind, so nahm Vf. den Vorschlag SOXHLET's (**87**. 881), die Margarine mit Phenolphtaleïn zu versetzen, wieder auf u. prüfte, ob dieser Indikator beim Vermischen von Oleomargarine u. Butter sich gut verteile u. ob derselbe in diesem Gemenge auch haltbar sei. Beides war der Fall. Wie Tierverss. erwiesen, ist das Phenolphtaleïn in den hier in Betracht kommenden Mengen ganz unschädlich; zur Färbung von 100 Pfd. Margarine sind nur 0,92 g Phenolphtaleïn erforderlich. (Ugeskr. f. Landm. 1890. Nr. 14; MZ. **19**. 925—26.) PROSK.

Jules van den Barghe, *Die Verunreinigungen und Verfälschungen des Leinkuchens.* In den Leinkuchen finden sich als Verunreinigungen folgende Unkrautkörner vor: Ackersenf (Sinapis arvensis), schwarzer Senf, Knöterich (Polygonum lapathifolium u. convolvulus), Kornrade, Hornkraut (Cerastium triviale), Ackerspark (Spörgel), Gänsefufs (Chenopodium anserinum). Sie erteilen dem Leinkuchen nicht nur einen bitteren und unangenehmen Geschmack, sondern die Kornrade und der schwarze Senf sind sogar als schädlich zu betrachten. Die zahlreichen Verfälschungen der Leinkuchen bestehen im Zusatze 1. schwerer Mineralstoffe (Schwerspat, Gips, Sand, Thon), 2. anderer billigerer Sorten der Ölkuchen (Erdnufs-, Ricinus-, Mohn- u. Rübsamenkuchen). Letztere Verfälschung drückt den Nährwert der Leinkuchen sehr herunter. Das Durchschnittsverhältnis der N-haltigen zu den N-freien Bestandteilen im Leinkuchen ist 1 : 1,8. Von den im Laboratorium zu Roulers von 1876—90 untersuchten 269 Proben Leinkuchen waren 37% verfälscht. Auch sind Vergiftungen mit solchen Leinkuchen, die mit Ricinuskuchen verfälscht waren, beob-

achtet worden; ein anderer Vergiftungsfall war durch eine Beimischung von Sinapis nigra bewirkt. (MZ. **19**. 804—5. Roulers.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

Charles A. Doremus, *Anwendung von Fluoriden zum Weichmachen des Wassers.* Vf. hat Fluornatrium entweder allein oder in Verb. mit anderen Chemikalien angewendet. Namentlich ist die Fällung des Magnesiums bemerkenswert. Bis jetzt bot die Unmöglichkeit, Fluornatrium im Handel in gröfseren Mengen billig zu haben, ein Hindernis für das Verfahren, welches aber jetzt überwunden ist. (JAm. **12**. 303. September 1890.) SACHSSE.

J. Leuchtmann, *Süfse Medizinalweine und ihre Verfälschungen.* Vf. giebt in der kleinen Monographie die wichtigsten Grundlagen zur Beurteilung der Medizinalweine des Handels an. Vf. teilt die letzteren ein in: 1. Konz. Süfsweine; 2. Alkoholisierte Moste; 3. Gezuckerte Weine; 4. Façon-Süfsweine. Nur die konz. Süfsweine, welche durch naturgemäfse Gärung konz. Moste oder des aus edlen, konz. Trauben gewonnenen Extraktes entstehen, erfüllen in qualitativer u. quantitativer Beziehung die an einen Medizinalwein zu stellenden Anforderungen, weil dieselben keinerlei Verd. oder künstliche Zusätze erfahren haben. Vor den anderen Klassen dieser Weine zeichnen sie sich insbesondere durch ihren hohen Gehalt an P_2O_5 aus, etwa das 3—4 fache der in gewöhnlichen Weinen vorkommenden Menge. Die alkoholisierten Moste sind bedenklich wegen ihres hohen A.-Gehaltes, des etwaigen Gehaltes an Fuselöl u. erhöhten Gehaltes an K_2SO_4 infolge des Gipsens. Die gezuckerten Süfsweine, durch Versetzen mit Rohrzucker vor oder nach der Gärung oder Zusatz von Saccharin dargest., sind arm an zuckerfreien Extraktstoffen u. P_2O_5, im übrigen unschädlich. Die Façon-Süfsweine sind geradezu Artefakte, durch Vermischen von etwas Wein, W., Zucker, A., Glycerin und Bouquettessenzen hergestellt, u. werden teils direkt oder als Verschnittweine zu Malaga- oder Ungarweinen verwendet. Bei dem internation. land- u. forstwirtschaftl. Kongrefs in Wien hat Vf. angesichts der im Süfsweinhandel bestehenden Mifsstände beantragt, die Süfsweine in zwei Kategorien einzuteilen: 1. in süfse Medizinal-Süfsweine, 2. in süfse Dessertweine. Als süfse Medizinalweine sollen lediglich die absolut reinen, ohne Zusätze hergestellten, konz. Süfsweine gelten. Die übrigen sollen als süfse Dessertweine deklariert werden. (LIST hat bekanntlich vorgeschlagen, dafs als Medizinalweine nur solche Süfsweine gehandelt werden sollen, deren zuckerfreies Extrakt 3% in minimo beträgt. Der Ref.) — L. RÖSSLER erklärt sich in einer Mitteilung an den Vf. mit dessen Darlegungen vollinhaltlich einverstanden. (Wien. 1890. CARL GEROLD's Sohn; v. Vf. mitget.) HEFELM.

Borgmann, Medicus, Hilger, Kayser, *Über den Gehalt der Weine an schwefliger Säure.* K. BORGMANN-Wiesbaden fand in 100 ccm 1888 er Naturweinen SO_2:

1. Wertheimer	8,0 mg	5. Wattenheim	9,30 mg
2. Wiesbader	0,69 „	6. Wattenheim	7,5 „
3. Kiedrich	5,80 „	7. Wattenheim	10,6 „
4. Rauenthal	5,20 „	8. Johannisberg	3,70 „
		9. Rüdesheimer	3,70 „
		17 Proben	8,70 „

MEDICUS-Würzburg fand in 100 ccm:

Bürgerspital	Schwarzklävener	Spuren
„	Stein B	4,5 mg
„	Lindlesberg B	2,0 „

Hofkeller	Schalksberg	1,4 mg
„	Ständerbühl	7,6 „
„	Stein	3,9 „
Juliusspital	Rödelseer	3,0 „
„	Pfülben	4,7 „
„	Schalksberg	3,6 „
„	Stein	1,4 „
„	Äufsere Neuburg	3,0 „.

Mit Ausnahme von Schwarzklävener waren dies lauter Weine, die nach dem ersten Abstiche in frisch geschwefelte Fässer gekommen waren.

Die kgl. Untersuchungsanstalt Erlangen (A. HILGER) fand in 100 ccm:

Weifswein	20,00 mg	Rauenthaler	8,0 mg
Moselwein	6,00 „	Östricher	12,0 „
Rödelseer	9,50 „	Liebfrauenmilch	12,0 „
Rüdesheimer Berg	9,00 „	Weifser Frankenwein	6,1 „
Dürkheimer	9,00 „	Oppenheimer	12,8 „
Mufsbacher	9,00 „	Eltviller	9,2 „
Deidesheimer	12,60 „	Laubenheimer	7,9 „
2 Frankenweine	5,00 u. 8,00 „	Haardter	8,3 „
Moselwein	7,00 „	Weinholdsheimer	9,5 „
Neustadter	9,4 „	Weifsweine	1,9—24,7 „
Dürkheimer	20,8 „	Oppenheimer Goldberg	7,6 „
Deidesheimer	10,4 „	Niersteiner	6,5 „
Trabener	4,5 „	Dienheimer	6,0 „
Hammersteiner Riesling	12,9 „	Enkircher	5,0 „
Binger Schlofsberg	13,5 „	Rüdesheimer	8,2 „
Prefsburger Riesling	4,4 „	Johannisberger	9,5 „
Zeltinger	8,3 „	Geisenheimer	8,7 „
Dorf Johannisberg	14,0 „	Wachenheimer	12,0 „
Niersteiner	14,0 „	Weifswein	16,0 „
Deidesheimer	15,0 „		

Die Weifsweine waren ohne Bezeichnung.

R. KAYSER teilt folgende Ergebnisse mit (in 100 ccm):

Forsterweine:

Kirchenstück	14,0 mg SO_2	neben	2,5 %	Zucker
Desgl.	17,0 „	„	3,4	„
Riesling	24,0 „	„	2,8	„
Jesuitengart.	12,0 „	„	1,7	„
Desgl.	18,0 „	„	2,1	„.

Deidesheimer Weine:

Hofstück	17,0 mg SO_2	neben	1,4 %	Zucker
Grain (Riesl.)	16,0 „	„	1,4	„
Kieselberg	21,0 „	„	1,6	„.

(VBayr. 9. 46—48. [17/5*. 90.] Erlangen.) PROSKAUER.

Curt Cramer, *Untersuchung über das Zähwerden des Weines.* Das Schleimigwerden von Fll. kann durch drei verschiedene Bakterienarten hervorgerufen werden. So giebt es eine Bacillenart, welche nur neutrale oder schwach alkal. Rohrzuckerlsgg. schleimig machen kann, eine zweite vermag nur in sauren Traubenzuckerlsgg. u. im Weine das Schleimigwerden hervorrufen, u. eine dritte nur Milchzuckerlsgg. u. Milch zähe machen. Die erste Art ist der Bac. viscosus sacchari, die zweite Bac. viscos. vini. In zahlreichen Proben zäh gewordener Weine hat Vf. den zweiten Bac.

auffinden können. Er stellt ziemlich dünne u. verhältnismäßig lange Stäbchen vor, die oft 14 μ lange Schleimketten bildeten u. im jähen Wein in grofsen Mengen vorkamen. Neben diesem Bacillus findet man Weinhefe, Essig- u. Weinkahm etc., sowie runde, als Detritus zu bezeichnende Kügelchen, welche sich nicht selten an die Kette des oben genannten Bacillus zu beiden Seiten ansetzen u. hierdurch das Aussehen von Kokkusketten erhalten. Eine Reinkultur des Bac. visc. vini konnte im sterilisierten Wein (unter Ölverschlufs), also bei Abschlufs von Sauerstoff der Luft gezüchtet werden. Ganz gesunde Weine, welche mit diesen Kulturen geimpft waren, wurden nach Verlauf von 4—8 Wochen zähe. Der Bac. visc. vini ist daher der eigentliche Erreger der schleimigen Gärung im Weine, gehört zu den Anaeroben, dessen Temperaturoptimum bei 15—18° C. liegt. Schon eine Temperaturerhöhung auf 30° wirkt tötlich auf denselben. Er bedarf zu seiner Ernährung Traubenzucker, wobei er Schleim, CO_2 u. Mannit bildet, welcher letzterer aber nicht als primäres Prod. anzusehen ist. Als primäre Stoffwechselprodd. sind CO_2 u. H anzusehen, von denen sich der H in statu nasc. mit dem vorhandenen Traubenzucker zu Mannit verbindet. (Weinbau u. Weinhand. 1890. 121; Vha 5. 197—98.) Proskauer.

Maximilian Ripper, *Die schweflige Säure im Weine und deren Bestimmung.* Die Absicht des Vf., welche er erreicht zu haben glaubt, ging dahin, eine genaue und expedite quantit. Bestimmung des SO_2 im Weine zu schaffen. Die Hauptmenge des SO_2 ist weder im Weine frei, noch als organisches Salz, sondern vielmehr als Aldehydverb. vorhanden. Die Abscheidung der „aldehydschwefligen Säure" in reinem Zustande aus dem Weine ist zwar nicht gelungen, jedoch war es auf synthetischem Wege möglich aus Aldehyd u. SO_2 eine Verb. zu erhalten, welche in ihren Rkk. u. Zersetzungsprodd. mit der im Weine enthaltenen organischen SO_2-Verb. durchaus übereinstimmte. Ferner gelang es Vf., die fortschreitende Bildung von aldehydschwefliger Säure in den geschwefelten Weinen beim Lagern quant. zu verfolgen, wobei sich derselbe seiner Bestimmungsmethode bediente. Die Menge der beobachteten aldehydschwefligen Säure in den verschiedenen Weinen überstieg stets die Menge des freien SO_2 u. stand im übrigen naturgemäfs in direktem Verhältnisse zu dem Gehalte der betreffenden geschwefelten Weine an Aldehyd und damit auch zu der Provenienz und Alter der Weine. Dieses Zurücktreten der freien schwefligen Säure gegenüber der aldehydschwefligen Säure erklärt sich aus der leichten Oxydierbarkeit der ersteren, während letztere gegen Oxydationsmittel eine relativ gröfsere Beständigkeit zeigt. Es sind demnach in geschwefelten Weinen bei der Unters. zu unterscheiden das gesamte SO_2, aldehydschweflige Säure u. freies SO_2. Die Bestimmung der letzteren erfolgt durch die Differenzbestimmung aus den ersteren, wobei die etwa an Alkalien gebundene als freies SO_2 berechnet wird. (Weinbau u. Weinhand. 1890. 168; VNa. 5. 203.) Proskauer.

Franz Schwackhöfer, *Zusammenstellung von Malzanalysen, welche an der österreichischen Versuchsstation für Brauerei und Mälzerei in Wien ausgeführt wurden.* Die nach der Tabelle von Schultze-Ostermann gewonnenen Extraktwerte bewegten sich bei den drei Malztypen zwischen den folgenden Extremen:

	Extrakt	Maltose der Malztrockensubstanz
Pilsener Malz zwischen . . .	73—82,86 %	47,42—59,93 %
Wiener „ „ . . .	74,50—82,51 „	39,27—56,63 „
Bayerisches Malz zwischen . .	73,45—80,72 „	38,61—54,33 „

Demnach sind die Verhältniszahlen von Maltose zu Nichtmaltose beim:

Pilsener Malz	1 : 0,64—1 : 0,35
Wiener „	1 : 0,95—1 : 0,37
Bayerischen Malz	1 : 0,95—1 : 0,43

(Mitt. Österr. Vers.-Stat. Brauerei u. Mälzerei Hft. 3. 71; VNa. 5. 208.) Proskauer.

H. Gutknecht, *Über Anilinschwarz.* Eingangs bemerkt Vf., daſs das Anilinschwarz durch „Oxydation in einem Bade“ weit weniger echt ist als das durch trockene Oxydation erzeugte, kurzweg „Oxydations“-Schwarz genannte Anilinschwarz. Zur Veranschaulichung des Färbeprozesses giebt Vf. folgendes einfache Beispiel. Man tränkt die Baumwolle mit einem Bade, daſs in 100 l 10 kg $C_6H_5NH_2$.HCl und 4 kg $KClO_3$ enthält, und schleudert aus. Die Ware behält ca. 50 % ihres Gew. an Lsgg. Man trocknet bei 30°; die sauere Rk. des $C_6H_5NH_2$.HCl leitet die Chloratreaktion ein, HCl wird frei, so daſs die Ware tief- bis graugrün wird. Die überschüssige HCl muſs durch kräftigen Luftstrom entfernt werden, da die Faser sonst carbonisiert wird. Die gut vergrünte Ware wird in einem k. Oxydationsbade, das auf das Rollgewicht ca. 10 % $K_2Cr_2O_7$ u. 20 % HCl (20° Bé) enthält, fertig gefärbt, darauf gespült u. das an der Faser haftende $K_2Cr_2O_7$ durch Sodapassage in Monochromat verwandelt. — Durch Zusatz einer Spur NH_4-Vanadat wird die Oxydation beschleunigt, so daſs auf 100 kg Baumwolle 7 kg $C_6H_5NH_2$.HCl genügen. Das vorzügliche Schwarz, das so erzeugt wird, verliert nur durch Zusatz von Ferri-, Cupri- und Cerisalzen; denn das Schwarz ruſst dann stets ab. HCl muſs unter diesen Umständen durch eine weniger schädliche Säure ersetzt werden. Vf. verwendet Alkalisulfate, die mit Anilin harzartige Krusten (vermutlich Salze von Homologen des $C_6H_5NH_2$ mit öligen Verunreinigungen) abscheiden, von denen abfiltriert wird. Aus dem Filtrat krystallisiert das betr. Doppelsalz, das sich in 6 Tln. W. von 17,5° l., so daſs die gesättigte Lsg. 7½ % $C_6H_5NH_2$ enthält. Das bei der Oxydation frei werdende Disulfat greift die Faser nicht an, solange W. zugegen ist. Die Temperatur bei der Oxydation muſs wesentlich höher gehalten werden, wodurch $C_6H_5NH_2$ besser ausgenutzt und Zeit erspart wird. Mit Anilinchlorat getränkte Baumwolle vergrünt beim Trocknen nicht. (ChZ. **14**. 1557.) HEFELMANN.

Neue Bücher

bei der Redaktion eingegangen.

F. Buchner, *Merkantilisches Droguen- und Chemikalienwörterbuch.* 4. Auflage, unter Mitwirkung praktischer Droguisten, neu bearbeitet von G. BUCHNER. 1. Teil: Lateinisch-Deutsch. — 2. Teil: Deutsch-Lateinisch. Leipzig 1890. G. GRÄBNER.

F. Banke, *Die Raoult'sche Gefriermethode für die Molekulargewichtsbestimmung und ihr Nutzen für die chemische Forschung.* Ein Kapitel aus der Entwickelungsgeschichte der modernen Chemie. Ehrenvoll anerkannte Preisarbeit der philosophischen Fakultät der kgl. Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin 1890. Berlin. M. DRIESNER.

C. Dölter, *Allgemeine chemische Mineralogie.* Mit 14 Figuren im Text. Leipzig 1890. W. ENGELMANN.

H. Hager, *Manuale Pharmaceuticum seu Promptuarium.* Editio sexta prioribus auctio ratque emendatior. Partitiones secunda, tertia et quarta. Lipsiae 1890. E. GÜNTHER.

Olof Hammarsten, *Lehrbuch der physiologischen Chemie.* Nach der zweiten schwedischen Auflage übersetzt und etwas umgearbeitet vom Verfasser. Wiesbaden 1891. J. F. BERGMANN.

T. F. Hanausek, *G. Weidinger's Warenlexikon der chemischen Industrie und der Pharmazie.* Mit Berücksichtigung der wichtigsten Nahrungs- und Genuſsmittel unter Mitwirkung der Herren Dr. Med. J. MÖLLER, Dr. H. THOMS und K. THÜMMEL. 2. Gänzlich umgearbeitete Auflage. Leipzig 1890. H. HÄSSEL.

Emil Chr. Hansen, *Untersuchungen aus der Praxis der Gärungsindustrie.* 1. Heft. 2. vermehrte und neu bearbeitete Auflage, mit 14 Abbildungen. München und Leipzig 1890. R. OLDENBOURG.

F. M. Horn, *Anleitung zur chemisch-technischen Analyse organischer Stoffe.* Mit 35 Tabellen und 32 Figuren im Texte. Wien 1890. J. Šafář.

O. Janke, *Grundriſs der Schulhygiene.* Für Lehrer und Schulaufsichtsbeamte. Hamburg und Leipzig 1890. L. Voss.

G. Kassner, *Repetitorium der medizinischen Hilfswissenschaften: Chemie, Physik, Botanik und Zoologie für Studierende der Medizin, Pharmazie, Tierarzneikunde, Chemie etc.* Teil I. Chemie. 2. vermehrte und verbesserte Auflage. Breslau 1890. Preuss & Jünger.

S. Levy, *Anleitung zur Darstellung organischer Präparate.* Mit 33 in den Text gedruckten Holzschnitten. 2. umgearbeitete Auflage. Stuttgart 1890. F. Enke.

L. Luciani, *Das Hungern.* Studien und Experimente am Menschen. Mit einem Vorwort von Prof. J. Moleschott in Rom. Autorisierte Übersetzung von Dr. M. O. Fränkel. Mit 8 Abbildungen im Text u. 2 Tafeln. Hamburg u. Leipzig 1890. L. Voss.

J. Mai, *Vademecum der Chemie.* Repetitorium der anorganischen, organischen und analytischen Chemie. Bearbeitet für Studierende, denen die Chemie als Hilfswissenschaft dient, speziell für Mediziner, Tierärzte u. Schüler höherer Lehranstalten. Mannheim 1890. J. Bensheimer.

Oscar May, *Die Vorschriften der Feuerversicherungsgesellschaft „Phönix" in London, für elektrische Licht- u. Kraftanlagen.* Autorisierte Übersetzung nach der 16. englischen Auflage. Leipzig 1891. F. W. v. Biedermann.

Lothar Meyer, *Grundzüge der theoretischen Chemie.* Mit 2 lithographierten Tafeln. Leipzig 1890. Breitkopf & Härtel.

H. Ost, *Lehrbuch der technischen Chemie.* Mit 205 Abbildungen im Text und 4 Tafeln. Berlin 1890. R. Oppenheim.

K. Reichenhaller u. F. Stiasmy, *Die Spiritus-, Preſshefen- und Essigfabrikation.* Mit besonderer Berücksichtigung auf die Spiritussteuerkontrolle. Für Spiritusfabrikanten, Brennereitechniker, Finanzwachbeamte u. Finanzorgane. Mit 53 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Wien 1890. W. Arming.

Ira Remsen, *Anorganische Chemie.* Autorisierte deutsche Ausgabe. Tübingen 1890. H. Laupp'sche Buchhandl.

Adelbert Rössing, *Einführung in das Studium der theoretischen Chemie.* München u. Leipzig 1800. R. Oldenbourg.

O. Schluttig u. Dr. **G. S. Neumann,** *Die Eisengallustinten.* Grundlage zu ihrer Beurteilung. Im Auftrage der Firma A. Leonhardi in Dresden, chemische Fabriken für Tinten. Mit 2 Holzschnitten, einer schwarzen u. zwei farbigen Tafeln. Dresden 1890. v. Zahn & Jaensch.

Dr. **Ch. T. Sprague,** *Über den Thiacetessigester.* Rostock i/M. 1890. Volckmann & Jerosch.

A. Velde, W. Schauf, V. Löwenthal u. **Bechhold,** *Bechhold's Handlexikon der Naturwissenschaften u. Medizin.* 1. Lieferung. Frankfurt a./M. H. Bechhold.

G. Vulpius u. **E. Holdermann,** *Kommentar zum Arzneibuche für das deutsche Reich* (Pharmac. Germ. Ed. III.) Mit Zugrundelegung des amtlichen Textes, sowie einer Anleitung zur Maſsanalyse. Im Anschluſs an den Schlickum'schen Kommentar. 1. bis 5. Lieferung. Leipzig 1890. E. Günther.

K. E. Zetzsche u. mehrere Fachmänner, *Der Betrieb und die Schaltungen der elektrischen Telegraphen.* Zugleich als 2. Hälfte des 3. Bandes des Handbuches der elektrischen Telegraphie. Hft. 2. 3. Abteilung. Die Einrichtungen u. Schaltungen für die mehrfache Telegraphie. Bearbeitet von Dr. A. Tobler u. Dr. Zetzsche. Mit 89 in den Text gedruckten Abbildungen. Halle a./S. 1890. W. Knapp. Vollständig in drei Heften.

Schluſs der Redaktion: den 16. Dez. 1890.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band I. | No. 2. | 7. Januar.

Organische Chemie.

E. Paternò u. **A. Peratoner**, *Vermeintliche Isomerie des Acetylendijodids.* In einer früheren Mitt. haben sich Vff. mit den von SABANEJEFF (75. 626) beschriebenen Acetylenjodiden beschäftigt, wobei gefunden wurde, dafs für die flüssige Verb. die Formel $C_2H_2J_2 + C_2H_2$ und für die feste die Formel $C_2H_2J_2$ wahrscheinlich sei. Weitere Unterss. haben indes diese Anschauung, was die erste Verb. anlangt, nicht bestätigt. Es wurde zunächst die Einw. von pulverförmigem Zink untersucht, um das Acetylen frei zu machen und messen zu können. Hierbei mufste die Verb. $C_2H_2J_2 + C_2H_2$ ungefähr das doppelte Volum Acetylen geben, wenn die Formel richtig war. Die Entwickelung ging bei der festen Verb. $C_2H_2J_2$ glatt von statten u. gab der Theorie sehr nahe liegende Ausbeuten an Acetylen, bei der flüssigen Verb. war dagegen die Ausbeute an Acetylen ungleich geringer, als nach der Formel hätte erwartet werden können. Dieses Resultat konnte an einer ungenügenden Zers. durch das Zink liegen, indes ergab eine Bestimmung des nach dem Vers. an Zink gebundenen Jods, dafs eine fast vollständige Bindung deselben an Zink stattgefunden hatte, so dafs sich also die ausgesprochene Vermutung nicht bestätigte.

Kocht man das flüssige Jodid längere Zeit mit W., so erhält man das feste Jodid, wobei sich das W. von ausgeschiedenem Jod stark färbt. Die Umwandlung ist indes eine ganz unvollständige, so dafs man nur 20% des flüssigen Jodids als festes wiederfindet. Berechnet man andererseits, wieviel festes Acetylenjodid vorhanden sein müfste, wenn man annehmen wollte, dafs das durch Zink aus der flüssigen Verb. entwickelte Acetylen seine Entstehung einer vorgängigen Umwandlung der letzteren Verb. in die feste verdankte, so erhält man ebenfalls ungefähr 20%. Dieser Anteil an festem Acetylenjodid scheint also sowohl durch Einw. von sd. W. als durch Einw. von Zink aus der flüssigen Verb. gebildet zu werden.

Vff. haben das flüssige Jodid vielfach analysiert, wobei immer frisch bereitete Präparate angewandt wurden. Zur Darst. des flüssigen Jodids wurde benutzt: 1. Festes Jodid, A. u. Acetylen. 2. Jodsäure, A. u. Acetylen. 3. Jodsäure, Jod u. A., ohne das flüssige Jodid erhalten zu können. Dasselbe bildet sich allein in geringer Menge aus Jod, A. u. Acetylen, besser aus diesen drei Körpern in Ggw. von Jodsäure, u. indem man den A. durch Essigsäure ersetzt. Gleichzeitig bildet sich immer etwas festes Jodid, wodurch die Analysen natürlich etwas erschwert werden, indes läfst sich doch aus den besten Analysen für das sog. flüssige Jodid die Formel C_2H_4JO ableiten, welche nach dem Resultate des nach RAOULT bestimmten Molekulargewichts auf $C_4H_8J_2O_2$ verdoppelt werden mufs. Acetyl- u. Benzoylchlorid sind auf die Verb. $C_4H_8J_2O_2$ ohne Einw., ebenso ist die Einw. von HCl ohne greifbare Resultate. Durch Phosphorpentachlorid bildet sich aus dem sog. flüssigen Jodid Acetylchlorid. Reduktion mittels Na-Amalgam in alkal. Lsg. führt zu Essigsäure, dasselbe Prod. bildet sich auch bei Oxydation mit Chromsäuregemisch. Diese konstante Bildung von Essigsäure führt zu der Vermutung der Existenz der $COO-CH_3$-Gruppe in dem flüssigen Jodid. Es wurden daher Verss. gemacht, den vermutlichen Ä. durch längeres Kochen mit W. in seine Komponenten zu zerlegen. Essigsäure, oder wenn diese Verss. bei Luftzutritt gemacht wurden, auch Oxalsäure sind dabei die einzigen Prodd.

Aus dem ganzen Verhalten des sog. flüssigen Jodids, $C_4H_8J_2O_2$, ziehen Vff. den

Schlufs, dafs seine Zus. sich durch eine der folgenden beiden Formeln ausdrücken lassen müsse:

$$\begin{array}{ll} CH_2 & HCJ \\ | & \| \\ COO- & CJ \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{ll} CH_2 & CH_2J \\ | & | \\ COO- & CHJ \end{array}.$$

Von beiden Formeln ist die erstere die wahrscheinlichere; namentlich wegen der Bildung der Verb. und wegen der Leichtigkeit, mit welcher sie in Essigsäure und Oxalsäure umgewandelt wird. Man kann annehmen, dafs bei der Jodierung des Acetylens in essigsaurer Lsg. mit Jodsäure letztere als Oxydationsmittel wirkt u. die Essigsäure mit dem Acetylenjodid verbindet, während eine Reduktion des Acetylens, wie die zweite Formel verlangt, bei Ggw. von Jodsäure nicht stattfinden kann. Vff. versuchten daher, das flüssige Jodid durch Erwärmung von Eg. mit festem Jodid bei Ggw. von Jodsäure darzustellen, ohne indes Erfolg zu haben. Läfst man bei der Darst. des flüssigen Jodids die Essigsäure weg, so bildet sich dieselbe doch schnell durch Einw. des Jods auf den A. Die Entstehung von Essigsäure u. Oxalsäure beim Erhitzen des flüssigen Jodids mit W. an der Luft erklärt sich durch die Gleichung:

$$C_4H_4J_2O_2 + H_2O + 3O = J_2 + CH_3COOH + (COOH)_2.$$

(Gz. **20**. 670—87. 1/11. 90. Palermo. Chem. Inst. d. Univ.) Sachsse.

N. Demjanow, *Über Hexylenbromid aus Diallyl.* Ausführlicher zu der bereits (**90**. I. 521) angezeigten Mitteilung. (Ž. **22**. I. 117—18.) Janeček.

C. A. Bischoff, *Über den sogenannten Isobutenyltricarbonsäureester.* Aus Bromisobuttersäureester und Natriummalonsäureester u. Verseifung hat Vf. zwei Säuren erwartet, eine Bernsteinsäure u. eine Glutarsäure (vgl. **90**. I. 16 u. 255). Es gelang aber, nur, as-Dimethylbernsteinsäure, nicht die α-Methylglutarsäure zu isolieren. Auwers u. Jackson (**90**. II. 136) hatten nun in analoger Rk. aus Methylmalonsäureester u. α-Bromisobuttersäureester s-α-Dimethylglutarsäure erhalten, dieselbe Säure war vom Vf. aus dem Einwirkungsprod. von Malonsäureester u. α-Bromisobuttersäureester, dem sogenannten Isobutenyltricarbonsäureester durch $J.CH_3$ erhalten worden. Kam dem Isobutenyltricarbonsäureester wirklich die angenommene Konstitution zu, so mufste die Säure Trimethylbernsteinsäure sein. Vf. hat nun gefunden, dafs der Isobutenyltricarbonsäureester beim Verseifen nicht nur as-Dimethylbernsteinsäure liefert, sondern auch α-Methylglutarsäure; zur Trennung diente die fraktionierte Dest. der Säuren, bezw. Anhydride. Hiernach müfste der sog. Isobutenyltricarbonsäureester nicht einheitlich sein, sondern ein Gemenge zweier Ester:

$$\begin{array}{l} \quad\quad\; COOC_2H_5 \\ \quad\quad\;\, | \\ {CH_3 \atop CH_3}\!>\!C \\ \quad\quad\;\, | \\ \quad\quad HC.COOC_2H_5 \\ \quad\quad\;\, | \\ \quad\quad\; COOC_2H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_3.CH.COOC_2H_5 \\ \quad\quad\; | \\ \quad\quad CH_2 \\ \quad\quad\; | \\ \quad\quad CH.COOC_2H_5 \\ \quad\quad\; | \\ \quad\quad COOC_2H_5 \end{array}$$

Aus dem Einwirkungsprod. von JCH_3 auf dies Gemisch mufste neben s-α-Dimethylglutarsäure, wie geschehen, auch noch die echte Trimethylbernsteinsäure isolierbar sein. Dies ist aber nicht gelungen; es wurde aufser as-Dimethylbernsteinsäure noch eine neue Säure isoliert, die entweder eine Dimethyl- oder eine Äthylbernsteinsäure, aber mit den bereits bekannten nicht identisch ist. Ob ein neuer Fall von geometrischer Isomerie vorliegt, bleibt aufzuklären. Übrigens ist die echte Trimethylbernsteinsäure schon bekannt, es ist die Isopimelinsäure (H. I. 603) welche aus Amylenbromid gewonnen wird. (B. **23**. 3395—99. 8/12. [21/11.] 90. Riga. Polyt.) Wgn.

C. A. Bischoff u. **K. Jaunsnicker**, *Über Pimelinsäuren verschiedenen Ursprungs.* Enthält die experimentellen Einzelheiten der vorstehend referierten Arbeit und auf qualitativen Rkk. beruhende Vergleichung der Dimethylglutarsäure, Trimethylbernsteinsäure, Pimelinsäure u. der neuen Säure aus Jodmethyl u. dem sog. Isobutenyltricarbonsäureester. Für die Leitfähigkeit fand Walden:

Neue Säure	K. 0,0114 ($\mu\infty$ = 353),
Isopimelinsäure (Trimethylbernsteinsäure)	K. 0,0089 ($\mu\infty$ = 351),
Pimelinsäure aus Ricinusöl	K. 0,0054 ($\mu\infty$ = 351).

(B. **23**. 3399—3409. 8/12. [21/11.] 90. Riga. Polyt.) WAGNER.

C. A. Bischoff u. **N. Mintz**, *Über Äthyldimethylbernsteinsäure.* Bisher war es nicht gelungen, aus α-Bromisobuttersäureester u. Natriumäthylmalonsäureester den Äthylisobutenyltricarbonsäureester u. daraus Äthyldimethylbernsteinsäure zu erhalten. Statt des letzteren waren zwei Säuren erhalten, welche nach dem Leitungsvermögen der Glutarsäurereihe angehörten. Läfst man die Rk. statt in alkoh. Lsg. anfänglich in Bzl., schliefslich in Xylollsg. vor sich gehen, so wird ein Prod. erhalten, aus welchem durch Verseifung u. s. w. *Äthyldimethylbernsteinsäure* isoliert wurde. *Äthyldimethylbernsteinsäure*, $C_8H_{14}O_4$, Prismen aus h. Benzol, F. 139°, *K* 0,0582 (vgl. **90**. II. 334) $\mu\infty$ = 351, $C_8H_{12}O_4Ag_2$, kryst. Nd. Das Leitvermögen hat den höchsten, in der Bernsteinsäurereihe bisher beobachteten Wert. (B. **23**. 3410—13. 8/12. [21/9.] 90. Riga. Polyt.) WAGNER.

C. A. Bischoff, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Homologen der Maleïnsäuregruppe.* Auf die Einwände von ANSCHÜTZ (**90**. II. 945), die Vf. im wesentlichen dahin zusammenfafst, dafs nicht verständlich sei, dafs aus 2 Hydroxylen räumlicher Verhältnisse halber Wasserabspaltung erfolge, nicht aber Abspaltung von Alkali oder Ä. aus Salzen u. Estern, erteilt Vf. folgende Antwort. Tritt für H im Hydroxyl ein Metall oder ein Alkyl ein, so wird dies stärker anziehend auf den Sauerstoff wirken, dieser mit dem Metall u. Alkyl wird also weniger stark vom Kohlenstoff angezogen, als wenn er mit Wasserstoff verbunden ist. Z. B. gestalten sich die Verhältnisse bei der Kohlensäure wie folgt:

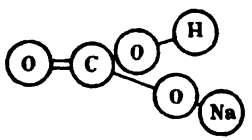


Fig. 4.

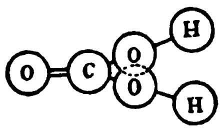


Fig. 5.

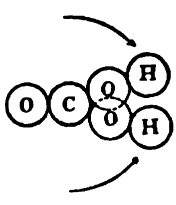


Fig. 6.

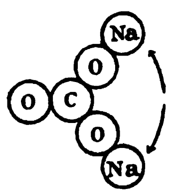


Fig. 7.

Übrigens wird aufser diesem Wechsel der Entfernung zwischen O u. C auch noch die Änderung des Winkels zwischen den beiden Gruppen OH, bezw. OK in Betracht kommen.

Weiter erörtert Vf., dafs, auch wenn zwei Hydroxyle mit verschiedenen C-Atomen verbunden sind, aus räumlichen Gründen es zur Ausstofsung von W. kommen kann, hiervon kann man sich mit Hilfe von Modellen bei Bernsteinsäure, Dimethylbernsteinsäure, Dimethylmaleïnsäure u. Xeronsäure überzeugen.

Um die Anhydrisierung der Maleïn- u. Fumarsäurehomologen zu studieren, hat Vf. nach:

$$\begin{array}{c}XH.COOH\\ |\\ COOH.HC.COOH\\ H\end{array} + Br_2 = HBr + \begin{array}{c}H\\ X.C.COOH\\ H.C.COOH\\ B\end{array} + CO_2$$

monobromierte Bernsteinsäuren dargestellt und diese zur Darst. von Maleïnsäuren destilliert, zur Darst. von Fumarsäuren mit HCl gekocht.

Aus Butenyltricarbonsäure wurden so zunächst zwei Bromäthylbernsteinsäuren $CH(C_2H_5)(COOH)$ u. $CHBr(COOH)$, F. 202,5°, bezw. 111—116, die letztere ist die leichter lösliche. Äthylmethylmaleïnsäureanhydrid, $C_7H_8O_3$, fl., K_{765}. 237°, u. Xeronsäureanhydrid wurden in analoger Weise (vgl. auch die Darst. der Pyrocinchons. **90.** I. 752) aus s-Äthylmethylbernsteinsäure, bezw. aus s-Diäthylbernsteinsäure erhalten. (B. **23.** 3414—23. 6/12. [21/11.] 90. Riga. Polyt.) WAGNER.

D. Gernez, *Einwirkung von Äpfelsäure auf Kalium- und Natriummolybdate.* Die Abhandlung enthält eine abermalige Fortsetzung von Unterss., über welche schon früher (**89.** II. 402; **90.** I. 755. 17) berichtet worden ist. Vf. läſst zunächst auf molybdänsaures Kali-Natron Äpfelsäure einwirken u. schlieſst aus der beobachteten optischen Drehung des Gemisches auf die Existenz von Verbb. Es bildet sich zunächst eine Verb., deren Formel $C_8H_8O_{10} + {}^1/_2(KO.2NaO.3MoO_3)$ geschrieben wird. Diese Verb. wird dann in eine andere übergeführt, welche auf 1 Äq. Säure ${}^2/_3$ Mol. des Salzes enthält. Auch andere noch kompliziertere Verhältnisse bestehen, u. das Gleiche ist auch der Fall, wenn man statt des molybdänsauren Kali-Natrons das saure molybdänsaure Natron anwendet. (Cr. **111.** 792—94. [24/11.* 90.].) SACHSSE.

S. Ruhemann und **S. F. Dufton,** *Beiträge zur Kenntnis der Schleimsäure.* IV. *Wirkung von Phosphorpentachlorid auf Schleimsäure* (**90.** II. 904). Durch die Einw. von PCl_5 wird Schleimsäure in eine krystallinische Verb. verwandelt, der, wenn man der Dichlorschleimsäure die Struktur $\begin{array}{l}CCl.CH.COOH\\ CCl.CH.COOH\end{array}$ zuschreibt, die Formel zukommt $\begin{array}{l}CCl(POCl_2).CH(OH).COCl\\ CCl(POCl_2).CH(OH).COCl\end{array}$. Löst man die Verb. in W. und engt die Lsg. vorsichtig ein, so scheiden sich groſse farblose rhombische Krystalle der entsprechenden Phosphordichlorschleimsäure aus. Einige Salze dieser Säure wurden dargestellt, das Ammonsalz enthält $6NH_3$ auf ein Molekül der Säure. Das Phosphorchlorid wird durch Erwärmen mit PCl_5 auf 120° in Dichlormuconylchlorid, HCl und Phosphoroxychlorid verwandelt.

Fügt man eine kleine Menge Brom zu der kalten wssr. Lsg. der von RUHEMANN und ELLIOTT (**90.** II. 904) dargestellten Isomeren von BODE's Dichlormuconsäure, so geht dieselbe in BODE's Säure über, und die beiden Isomeren stehen demnach zu einander in dem Verhältnis von Maleïnsäure zu Fumarsäure (LChS. [6/11.* 90.]; ChN. **62.** 258.) BODLÄNDER.

C. Schotten, *Über die Einwirkung von Säurechloriden auf Basen bei Gegenwart von Alkali.* Anläſslich der Mitteilung von MARCKWALD (**91.** I. 22) stellt Verf. fest, daſs die sog. BAUMANN'sche Rk., wie von BAUMANN auch schon durch HINSBERG (**90.** II. 876) erwähnt, zuerst von ihm, SCHOTTEN, zur Darst. des Benzoylpiperidins verwendet wurde, und daſs er besonders auch schon die Anwendbarkeit der Methode zur Darst. von Urethanen erkannt hat. (B. **23.** 3430—31. 8/12. [26/11.] 90. Berlin. Chem. Abt. d. physiol. Inst.) WAGNER.

Spencer B. Newbury und **M. W. Barnum,** *Die Wirkung von Propionaldehyd auf Alkohole.* Beim Erhitzen von Propionaldehyd und Äthylalkohol mit Eg. in geschlossenen Gefäſsen auf 100° entstand *Propylidendiäthyläther*, das nächst höhere Homologe des Acetals. Die Verb. ist eine farblose, wie Acetal riechende Fl. der Zus.

$CH_3.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, D^0. 0,8825. K_{744}. 122,8°, die DD. ist die berechnete. Mit Methylalkohol bildet Propionaldehyd den *Propylidendimethyläther*, $C_5H_8O_2$, K. 86—88°, D^0. 0,8657. (AmCh. **12**. 519—20; Cornell Univ.) BODLÄNDER.

Spencer B. Newbury und **E. M. Chamot**, *Die Zufügung der Elemente des Alkohols zu ungesättigten Verbindungen. Die Einwirkung von Alkohol auf Akroleïn.* Es sollte geprüft werden, ob die Einw. von Alkoholen auf ungesättigte Aldehyde stattfindet unter einfacher Bildung eines Acetals, oder ob gleichzeitig die Elemente des Alkohols an der Stelle der doppelten Bildung in das Molekül des Aldehyds eintreten. Da Acroleïn durch Eg. zersetzt wird, wurde an einem Gemisch von Acetaldehyd und A. geprüft, ob auch ohne Ggw. von Eg. bei höheren Temperaturen die beiden Körper zu Acetal zusammentreten. Es zeigt sich, dafs bei 8-stündiger Erwärmung von 30 ccm Aldehyd mit 60 ccm A. auf 100° weit mehr Acetal gebildet wird (38 ccm) als bei Anwesenheit von 15 ccm Eg. Mit Acroleïn reagiert A. bei 15-stündiger Erbitzung auf 100° nicht, wohl aber bei 5-tägiger Erwärmung auf 180°. Es bildet sich dabei nur eine gesättigte, Bromw. nicht entfärbende Verb. das *Triäthoxypropan* oder *Isotriäthylen*, $CH_2.CHOC_2H_5.CH(OC_2H_5)_2$, eine farblose, fruchtähnlich riechende Fl. vom K_{11}. 85° und K. 180—185° bei gewöhnlichem Druck, wobei geringe Zers. eintritt. D^0. 0,8959, die DD. ist die für $C_8H_{20}O_3$ berechnete. Ob die dritte Äthoxylgruppe an das erste oder, wie in der obigen Formel angegeben, an das zweite C-Atom tritt, konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden, und nur die Differenz der K, die fast ebenso grofs zwischen der neuen Verb. und Propionacetal wie zwischen Acetal u. Äthoxyacetal ist, spricht für die angegebene Formel. (AmCh. **12**. 519—23.) BODLÄNDER.

Spencer B. Newbury und **W. S. Calkin**, *Die Einwirkung von Crotonaldehyd auf Alkohol (vgl. das vorst. Referat).* Crotonaldehyd wurde durch Einw. von Aldehyd auf eine konz. wssr. Lsg. von Kaliumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur in guter Ausbeute erhalten. Mit A. reagiert der Crotonaldehyd nur in Ggw. von Chlorzink bei 6-tägiger Erwärmung auf 50°, während in Abwesenheit von $ZnCl_2$ die Körper nicht auf einander wirken. Auch in diesem Falle nehmen 3 Moleküle A. an der Rk. teil, und es bildet sich *Triäthoxybutan* von der wahrscheinlichen Formel $CH_3.CH_2.CH(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$, eine farblose Fl. von angenehm fruchtähnlichem Geruch, die unter schwacher Zers. bei 190° unter gewöhnlichem Druck sd., und ohne Zers. unter 15 mm Druck bei 88—90° übergeht. D^0. ist 0,8825, DD. die berechnete. Für die angegebene Formel sprechen nur Gründe der Wahrscheinlichkeit, beruhend auf der geringen Differenz von K. und dem ähnlichen Verhalten bei dieser Verb. und dem Triäthoxybutan. (AmCh. **12**. 523—25; Cornell Univ.) BODLÄNDER.

Spencer B. Newbury und **W. R. Orndorff**, *Die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Aceton.* 1000 g HNO_3, D. 1,42, wurden mit 1200 g W. verdünnt und nach der Abkühlung auf Zimmertemperatur mit 1000 g reinen Acetons versetzt. Das Gemisch wurde nach Zufügung einiger Tropfen rauchender HNO_3 2 Monate stehen gelassen, bis die allmählich verlaufende Entwickelung von CO_2 beendet war. Die Fl. enthielt CO_2, Essigsäure, Oxalsäure, Blausäure, Ammoniaksalze und *Oxyisobuttersäure* in ziemlich beträchtlicher Menge. Wie HANTZSCH (A. **222**. 65) beobachtet hat, entsteht durch Einw. von HNO_3 auf zahlreiche organische Verbb. zunächst HNO_2; diese bildet Isonitrosoverbb., aus welchen bei weiterer Oxydation Isonitrosomethan abgespalten wird, CH_2NOH, das sich von selbst in W. und Blausäure zersetzt. Letztere bildet mit Aceton das Nitril der Oxyisobuttersäure, $(CH_3)_2C{<}^{OH}_{CN}$, aus der durch Hydrolyse diese Säure und NH_3 entstehen (AmCh. **12**. 517—19; Cornell Univ.) BODLÄNDER.

R. Nasini u. **T. Costa**, *Brechungsvermögen einiger Derivate des Triäthylsulfins*

Die fraglichen Derivate sind das Jodid, Chlorid u. Hydroxyd des Triäthylsulfins. Der Zweck der Unters. ist, nach und nach die Veränderungen zu verfolgen, welche das atomistische Brechungsvermögen des Schwefels erfährt, welches nach vorausgehenden Unterss. der Vff. (**91**. I. 3) im Jodid sehr erhöht ist. Man kann nicht annehmen, daſs diese Erhöhung lediglich auf dem Umstande beruhe, daſs im Sulfinjodid der Schwefel als tetravalentes Element funktioniert, da im Schwefligsäureanhydrid der Schwefel ebenfalls tetravalent ist u. doch ein viel niedrigeres Brechungsvermögen hat. Es ist daher zu untersuchen, ob die Art der Verb. mit anderen Elementen nicht einen spezifischen Einfluſs auf diese Eigenschaft des Schwefels hat, u. namentlich, ob nicht der Eintritt von Sauerstoff in dieser Beziehung von besonderer Bedeutung ist. Für das *Triäthylsulfinjodid* gilt zunächst, daſs sein molekulares Refraktionsvermögen sich nicht bei verschiedenen Lösungsmitteln der Substanz gleichbleibt, daſs dies aber in ein u. demselben Lösungsmittel bei verschiedenen Konzentrationen der Fall ist, wenigstens lassen sich geringe Abweichungen bei verschiedenen Konzentrationen auf Versuchsfehler zurückführen. Nimmt man aber auch für die atomistische Refraktion des Schwefels den geringsten Wert, welcher in der wss. Lsg. gefunden wurde und 18,44 (Formel n) u. 10,38 (Formel n^2) betrug, so ist doch immer augenscheinlich, daſs der Schwefel im Triäthylsulfinjodid ein höheres Refraktionsvermögen hat, als in anderen Kohlenstoffschwefelverbb., immer vorausgesetzt, daſs die Refraktionsvermögen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs u. Jods keine Veränderungen erfahren, was allerdings wenig wahrscheinlich ist. Aus der zweiten der untersuchten Lsgg., der essigsauren, wurden noch höhere Werte 20,81 (Formel n) u. 10,59 (Formel n^2) abgeleitet, u. noch höhere aus der alkoh. Lsg., nämlich 21,22, bez. 13,85. Es ist daher nicht zweifelhaft, daſs der Schwefel im Triäthylsulfinjodid ein sehr hohes atomistisches Refraktionsvermögen hat. Es ist dabei bemerkenswert, daſs das Dispersionsvermögen der Verb. ziemlich wenig erhöht u. dem des Äthylsulfids ziemlich gleich ist, in welchem der Schwefel eine geringere atomistische Refraktion hat.

In dem *Triäthylsulfinchlorid* hat der Schwefel eine geringere atomistische Refraktion, als in dem Jodid, obwohl die Differenz nicht groſs ist. Noch geringer ist dieselbe in dem Triäthylsulfinhydroxyd, 15,53 (Formel n). Obwohl etwas höher, als sie in dem Äthylsulfid gefunden wurde, erreicht sie daher nicht die atomistische Refraktion, welche sich für den Schwefelkohlenstoff berechnet. Der der Formel n^2 entsprechende Wert ist ungefähr gleich oder etwas kleiner als derjenige, welchen der Schwefel in dem Äthylsulfid oder überhaupt in den organischen Sulfiden hat. Man kann das Triäthylsulfinhydroxyd sich entstanden denken aus A. und Äthylsulfid, $(C_2H_5)_3S.OH = (C_2H_5)_2S + C_2H_5OH$. Die Summe der molekularen Refraktionen des Äthylsulfids (47,28) u. des Äthylalkohols (20,73) ist 68,01 für die Formel n, die des Hydroxyds ist 68,83, der Unterschied liegt in den Versuchsfehlern. Für die Formel n^2 ist die Summe 41,03, während die molekulare Refraktion der Verb. 40,79 ist. Man darf daher schlieſsen, daſs in dem Hydroxyd des Triäthylsulfins im Gegensatz zu dem, was für das Jodid gilt, die Refraktion eine additive Eigenschaft ist. Die Substitution des Hydroxyls für Jod bewirkt also eine Erniedrigung des atomistischen Brechungsvermögens des Schwefels und reduziert es beinahe auf den Wert, welchen dieses Metalloid in dem Äthylsulfid hat. Die Einführung von Sauerstoff in das Molekül hat die Wirkung, das Refraktionsvermögen und das Dispersionsvermögen zu vermindern, obwohl der Typus der Verb. ungeändert bleibt. (RAL. **6**. 284—91. 2/11. 90.) SACHSSE.

Gaetano Minunni, *Amidderivate des Hydroxylamins*. Vf. hat seine Unters. über die Konstitution der Benzhydroxamsäure (**90**. I. 262) fortgesetzt. In dieser, eben zitierten Arbeit hat Vf. gezeigt, daſs durch Einw. von Phenylhydrazin auf Benzhydroxamsäure eine bei 166° schm. Verb. entsteht, welche er nach LOSSEN's Hydroxamsäureformel als Benzenylverb., $C_6H_5C(OH):N.NHC_6H_5$, auffaſste. Der be-

züglich dieser Auffassung schon damals gemachte Vorbehalt erwies sich als begründet, denn neuere Unterss. über das Produkt der Einw. von Phenylhydrazin auf Benzhydroxamsäure haben gezeigt, daſs dasselbe nichts weiter als das Monobenzoylderivat des Phenylhydrazins ist, welches zuerst von FISCHER durch Einw. von Benzoylchlorid auf Phenylhydrazin, später auch von anderen dargestellt wurde. Aus anderen Gründen war es wünschenswert, zu sehen, wie sich Benzhydroxamsäure u. Phenylhydrazin bei niederer Temperatur verhielten, aber auch hierbei entwickelt sich eine lebhafte Rk., und das Prod. ist Monobenzoylphenylhydrazin. Diese Resultate veranlaſsten den Vf., auch das Verhalten der Benzhydroxamsäure gegen andere aromatische Basen zu untersuchen, wobei sich als Resultat bei Anwendung von Anilin die Entstehung von Benzanilid ergab. Hiernach reagiert also die Benzhydroxamsäure mit Phenylhydrazin oder mit Anilin nach den folgenden beiden Gleichungen:

I $C_6H_5CONHOH + H_2N.NH.C_6H_5 = C_6H_5CONHNH.C_6H_5 + NH_2OH$

II $C_6H_5CONHOH + H_2N.C_6H_5 = C_6H_5CONHC_6H_5 + NH_2OH$,

und muſs daher als ein Oxybenzamid und nicht als eine Benzenylverb. aufgefaſst werden. Hieraus erklärt sich auch einfach die Bildung der Benzhydroxamsäure durch Einw. von Benzoylchlorid auf Hydroxylamin, ohne daſs man nötig hat, wie dies LOSSEN gethan, auf intermediäre Rkk. von hypothetischer Natur bezug zu nehmen. (Gz. **20.** 657—70. 1/11. 90. Palermo. Chem. Lab. d. Univ.). SACHSSE.

Th. Seliwanow, *Über den Rohrzucker unreifer Kartoffeln.* Frühere Unterss. (SCHULZE u. SELIWANOW, **88.** 183) lieſsen den Zucker unreifer Kartoffeln als Rohrzucker erkennen, u. lag der Gedanke seiner Abscheidung mit Strontian nahe. Indes zeigten sich die verschiedenen Methoden dieser Art unverwendbar, da sie mit einem und demselben Materiale einmal Spuren des Saccharates gaben, ein andermal wieder gar nicht. Wurden aber getrocknete und gemahlene unreife Kartoffeln mit $BaCO_3$ gemengt, dann 3—4 Stunden lang mit 80 %igem A. extrahiert und aus der alkoh. Lsg. der Zucker als Strontiumsaccharat durch Kochen gefällt, so war die Fällung eine vollständige. Der gesammelte Niederschlag wurde mit nicht zu viel W. gekocht und die Lsg. heiſs filtriert, wobei überschüssiger Strontian u. l. Verbb. in Lsg. übergingen. Das rückbleibende reine Saccharat wurde in wenig W. suspendiert und mit CO_2 zersetzt. (Ž. **20.** I. 272—274.) JANEČEK.

Th. Seliwanow, *Über die Farbenreaktionen der Glykosen und des Rohrzuckers.* Bei IHL's Zuckerreaktion (alkoh. Lsg. eines Phenols: Naphtol, Resorcin, Phloroglucin, Pyrogallol wird mit der zuckerhaltigen Substanz und Salzsäure erhitzt) verliert sich die Färbung beim Verd. der Lsg. mit W., jedoch mit Ausnahme des Rohrzuckers. Vf. hat diese Rk. speziell für diese Zuckerart ausgearbeitet, und bewog ihn dazu der Umstand, daſs bekanntlich Rohrzucker in einem Gemenge mit anderen Zuckerarten nur dann nachgewiesen werden kann, wenn er krystallinisch abgeschieden wurde, was aber beschwerlich, oft sogar unmöglich ist. Eine kalt bereitete wssr. Lsg. von 2 Tln. Zucker und 1 Tl. Resorcin wurde mit konz. Salzsäure versetzt und rasch erhitzt. Die Fl. färbte sich rasch und schied sich aus ihr beim Erkalten ein brauner, in A. mit schöner roter Farbe l. Nd. aus. Beim Stehen im Exsikkator scheidet sich die Substanz auch aus der alkoh. Lsg. wieder amorph aus. Schwache Laugen beeinflussen die Farbe der Lsg. nicht, alkoh. Lauge fällt rot. Beim Verd. der alkoh. Lsg. mit W. fällt ein blasserer Nd. heraus, und wird derselbe durch wiederholtes solches Ausfällen immer blässer. Auch Lävulose und Raffinose geben sowohl die Färbung, als auch den Nd., hingegen bleibt beides mit Dextrose, Galactose, Maltose, Dambose, Milchzucker und Inosit aus. Am besten geht die Rk. mit Lävulose von statten, nicht so leicht mit Raffinose. Allem Anscheine nach ist die Rk. für Lävulose charakteristisch, sie tritt daher bei lävulosehaltigen Zuckerarten ein. Die Rk. widerspricht der Aldehydreaktion von A. MICHAËL und J. RYDER (**87.** 1026). Thatsäch-

lich geben nach Vf.'s Verss. auch andere Ketone mit Resorcin unl. Verbb. (Z. **20.** I. 267—71). JANEČEK.

F. E. Matthews, *Die Synthese des Harnstoffs.* Im Jahre 1812 veröffentlichte JOHN DAVY eine Arbeit über die Darst. von Phosgengas aus CO und Cl_2 und giebt an, daſs dasselbe sich mit NH_3 zu einem „vollkommen neutralen und trockenen, aber an der Luft zerflieſslichen Salze verbinde, welches durch H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4 und flüssige HCl versetzt werde, aber in CO_2, SO_2 und HCl-Gas unverändert sublimiere. Wo das Salz zersetzt wird, entstehen daraus CO_2 und HCl; es ist bemerkenswert, daſs bei der Bildung dieses Ammonsalzes sich das neue Gas mit der vierfachen Menge Ammoniakgas verbindet". Aus diesen Angaben folgert Vf., daſs DAVY, ohne es zu wissen, den Harnstoff in Händen gehabt und die erste organische Synthese ausgeführt habe. Bei der von NATHANSON und NEUBAUER angegebenen Synthese erfolgt die Rk. nach der Gleichung: $COCl_2 + 4NH_3 = CO(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$. (ChN. **62.** 264.) BODLÄNDER.

M. Schöpff, *Über den Ersatz des Halogenatoms im Benzolkern durch den Anilinrest.* Anilin wirkt leicht unter Abspaltung von HBr auf p-Brom-m-nitrobenzoësäure, es entsteht Nitrodiphenylamincarbonsäure (**90.** I. 258). Die Beweglichkeit des Halogens bleibt erhalten, wenn die sauren Eigenschaften der Carboxylgruppe durch Äther- oder Salzbildung aufgehoben werden, auch das Amid wirkt, ebenso das Anilid. Die Wirkung einiger o- und p-Bromverbb. wird noch untersucht, o-Brom-m-nitrobenzoësäure, o- und p-Brom-m-nitrobenzonitril wirken auch auf Anilin ein.

m-Nitro-o-anilidonbenzoësäure, $C_6H_5.NH.C_6H_3(NO_2)COOH$, strohgelbe Nadeln aus A. durch W., F. 247—248°, kann auch als Na-Salz aus der m-Nitro-o-brombenzoësäure u. Anilin erhalten werden. Als Lösungsmittel bei der Einw. dient dann Glycerin. $C_6H_5NH.C_6H_3(NO_2).COONa + 2H_2O$, gelbe Nadeln, $[C_6H_5NH.C_6H_3(NO_2)COO]Ba + 5HO_2$; *m-Nitro-o-anilidobenzoesäureäthyläther*, $C_{15}H_{41}N_2Cl_4$, gelbe Blättchen aus A. F. 121°; *m-Nitro-p-anilidobenzonitril*, $C_6H_5.NH.C_6H_3(NO_2).CN$. Ziegelrote Nadeln oder Blättchen aus A., F. 126°, ll. in A., sll. in Aceton, Chlf., Bzl., wl. in Lg., zll. in h. W. Erhitzt man bei der Darst. zu stark, so verseift der BrH das Bromnitrobenzonitril zu Bromnitrobenzamid, welches mit Anilin Nitroanilidobenzamid und Nitroanilidobenzanilid bildet. *m-Nitro-p-anilidobenzamid*, $C_6H_5.NH.C_6H_3(NO_2)CO.NH_2$, gelbe Nadeln, F. 187°, ll. in A., nl. in W.; *m-Nitro-p-anilidobenzanilid*, $C_6H_5NH.C_6H_3(NO_2).CO.NH.C_6H_5$, scharlachrote Nadeln aus A., F. 215—216°, wl. in sd. A. *m-Nitro-o-anilidobenzonitril*, $C_6H_5.NH.C_6H_3(NO_2).CN$, citronengelbe Nadeln aus A. durch W.; wl. in h. W., ll. in A., F. 170°. (B. **23.** 3440—45. 6/12. [26/11.] 90. Berlin. Technol. Inst.) WAGNER.

Ad. Claus, *LXX. Über die Konstitution des Benzols und des Naphtalins.* Vf. bespricht zunächst einige Punkte der Entgegnung BAMBERGER's (**90.** II. 555) hinsichtlich der Konstitution des Naphtalins. Mit den Erklärungen BAMBERGER's, daſs der Begriff der zentrischen Bindung vollkommen unklar sei, u. daſs dieser Forscher mit der Ansicht des Vf.s über die Bedeutung chemischer Formeln vollkommen übereinstimme, ist nach Vf. der zentrischen Formel für das Naphtalin wie überhaupt jedem zentrischen Symbol das Urteil gesprochen. Auch nach der Meinung des Vf.s werden die aromatischen Eigentümlichkeiten nicht durch die Ringform und nicht durch die Gruppierungsart der Kohlenstoffbindungen allein hervorgerufen. Diese besondere Funktionsart der Valenzen ist an eine bestimmte Kombination derselben mit der Zahl „*Sechs*", u. nur an diese Kombination geknüpft, nämlich an die eigentümliche zentrale Bindung, welche sich für je eine Valenz von sechs Kohlenstoffatomen folgert, wenn dieselben mit je dreien ihrer Valenzen, an je drei andere Kohlenstoffatome gebunden, den symmetrischen Ring des Benzolkernes bilden. Diese sechs im Formelbild durch drei Diagonalen dargestellten Valenzen werden auch bei räumlich

symmetrischer Stellung der sechs Kohlenstoffatome immer einen gemeinschaftlichen Schnittpunkt haben, welcher als Kraftmittelpunkt eine von der zentralen Valenzwirkung in der Fettreihe verschiedene Wirkung ausüben muſs. Es gewährt somit das Diagonalschema eine verständliche Vorstellung von dem Wesen der aromatischen im Gegensatz zu den fetten Verbb. Mit der Lsg. der zentralen Bindungen (Additionsrkk.) verschwinden die aromatischen Eigenschaften (B. **15**. 1407; **87**. 1131). Bei der Addition von nur zwei einwertigen Addenten müssen nicht immer die zentralen Valenzen zweier p-ständiger Kohlenstoffatome des Benzolkerns aufgeboten werden, sondern können hierzu auch o- oder m-ständige Kohlenstoffatome dienen (**88**. 1028). Im Falle der p-ständigen Addition (Chinon) kann sich die viervalenzige zentrale Bindung sowohl zu zwei o-, wie zu zwei p-ständigen Valenzen lösen, und scheint ersteres bei den von NEF untersuchten Rkk. der Fall zu sein. Auf den Angriff ARMSTRONG's hinsichtlich des Verhaltens der Hydroterephtalsäuren bemerkt Vf. u. a., daſs selbst BAEYER einen ernstlichen Einwand gegen die Diagonalformel nicht mehr ableiten konnte. Am Schlusse der Abhandlung wendet sich Vf. noch gegen einige mehr oder weniger nebensächliche Bemerkungen BAMBERGER's. (Jpr. [2] **42**. 458—69. 14/9. 90. Freiburg i/Br. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Gerald T. Moody und **T. G. Nicholson**, *p-Xylolsulfosäuren. Dibrom-p-xylol* wurde nach den Angaben von JANNASCH und JACOBSEN aus p-Xylol dargestellt; es hat F. 74°, ist aber nicht, wie angegeben wurde, triklin, sondern monoklin, a : b : c 0,8049 : 1 : 0,6208, β 47° 26′, Ebene der optischen Axen die Symmetrieebene. Bei der Behandlung mit SO_2-haltiger H_2SO_4 entstand *Dibrom-p-xylolsulfosäure*, welche bei 151° unter Zers. schm.; beim Kochen mit verd. H_2SO_4 wird sie nicht wie die isomere Dibrom-m-xylolsulfosäure hydrolysiert. Das Bariumsalz ist wasserfrei, das Natriumsalz enthält ein Mol. Krystallw. Das Säurechlorid $C_6H(CH_3)_2Br_2SO_2Cl$ hat F. 78—79°, das Sulfonamid F. 198°. Bei Behandlung des Natriumsalzes mit der zur Abspaltung eines Atomes Brom ausreichenden Menge Natriumamalgam wurde neben dem unveränderten Dibromderivat nur bromfreies *p-xylolsulfosaures Natrium*, $C_6H_3(CH_3)_2SO_3Na$, in rhombischen Krystallen erhalten; a : b : c 1,0767 : 1 : 1,4882; Ebene der optischen Axen 001, a spitze Bissectrix. — Bei Reduktion des Sulfonamids mit Natriumamalgam entstand ein von Brom, Stickstoff und Schwefel freier, noch nicht näher untersuchter Körper. (JCh. **57**. 174—80.) BODLÄNDER.

Paul von der Becke, *Über das m- und p-Äthylisopropylbenzol.* Die KW-stoffe wurden aus Äthylbenzol, $AlCl_3$ und n-Propylbromid erhalten, die n-Propylgruppe geht bekanntlich bei der FRIEDEL-CRAFTS'schen Synthese in die Isogruppe über. *m-Äthyl-i-propylbenzol*, $C_{11}H_{16}$, fl., K. 190—192°, *m-äthyl-i-propylbenzolsulfosaures Barium*, $(C_{11}H_{15}SO_3)_2Ba$, Nadeln, zwl. in W.; *m-äthyl-i-propylbenzolsulfosaures Kupfer* enthält $4H_2O$, blaue Blätter; *p-Äthyl-i-propylbenzol*, $C_{11}H_{16}$, fl., K. 197—198°; *p-äthyl-i-propylsulfosaures Magnesium*, $(C_{11}H_{15}SO_3)_2Mg + 4H_2O$, Tafeln, zwl. in k. W., das Cu-Salz, ll. Blättchen, enthält $4H_2O$. *Nitro-p-äthyl-i-propylbenzol*, K. 265° u. tw. Zers., *Amido-p-äthyl-i-propylbenzolchlorhydrat*, $C_{11}H_{18}NCl$, Nadeln, sll. in W.; *p-Äthyl-i-propylphenol*, K. 228—230°, swl. in k. W., ll. in A. und Ä. Neben den Äthyl-i-propylbenzolen entstanden Diäthyl- und Di-i-propylbenzole, die nicht näher untersucht wurden. Aus p-Äthyl-n-propylbenzol (**90**. I. 917) wurde erhalten *p-äthyl-n-propylbenzolsulfosaures Magnesium*, $(C_{11}H_{15}SO_3)_2Mg + 4H_2O$, Prismen, ll. in W., und *p-Äthyl-n-propylbenzolsulfamid*, Blättchen aus verd. A., F. 84°, ferner das Anilid, F. 47—48°, Nadeln aus verd. Ä. (B. **23**. 3191—96. 24/11. [3/11.] 90.) WAGNER.

F. R. Japp und **G. H. Wadsworth**, *p-Desylphenol.* (JCh. **57**. 965—73. — C. **90**. I. 1055). ARENDT.

Alfred Delisle und **Georg Lagai**, *Über m-Phenetolsulfosäure und einige Derivate derselben.* Aus m-phenolulfos. K, KHO und JC_2H_5 u. A. nach 5 St. bei 150—170°,

Ausbeute wie berechnet. *m-Phenetolsulfonchlorid*, $C_6H_4(OC_2H_5)SO_2Cl$, Nadeln aus A., F. 38°, ll. in Chlf. und Bzl, weniger in A.; *m-Phenetolsulfamid*, $C_6H_4(OC_2H_5)SO_2NH_2$, Nadelu aus h. W., F. 131°, wl. in h. W., ll. in A. und Ä.; *m-Phenetolsulfosäure*, sll. in A. und W.; $C_6H_4(OC_2H_5)SO_3K + H_2O$, Oktaeder aus W., Nadeln aus verd. A., ll. in W.; $[C_6H_4(OC_2H_5).SO_3]_2Ba + 4H_2O$, Nadeln aus W., ll. in W.; $[C_6H_4(OC_2H_5).SO_3]Ca + 3H_2O$, Tafeln aus W., ll. in W.; *m-Phenetolsulfhydrat*, $C_6H_4(OC_2H_5).SH.$, fl., K. 238—239°, flüchtig mit W.-Dampf. (B. **23**. 3392—94. 8/13. [21/12.] 90. Karlsruhe. Techn. Hochsch.) WAGNER.

E. Nölting und **Paul Werner**, *Über die Bildung von Diphenylderivaten aus Hydrochinonäthern.* NIETZKI hat den Dimethyläther des Hydrotoluchinons zu dem cedriretartigen Körper $\begin{matrix} C_6H_2(CH_3)(OCH_3)O \\ C_6H_2(CH_3)(OCH_3)O \end{matrix}$ oxydiert. Analog verhalten sich Diäthylhydrotoluchinon, während Dimethyl- und Diäthyl-p-xylohydrochinon, sowie Diäthyl-m- und o-xylohydrochinon kein Cedriret, sondern Xylochinon liefern. Aus Monobromdimethyltoluhydrochinon kann unter Umständen ein nicht näher untersuchtes Cedriret gewonnen werden. *Diäthylhydrotoluchinon*, $C_6H_3(CH_3)(OC_2H_5)_2$, fl., K. 247 bis 249° (c), $D._{15}$ 1,0134, F. 8—9°, nl. in W., l. in A., Ä., Bzl., Chlf., riecht anisartig; *Diäthoxyldimethyldiphenylchinon*, < $[C_6H_2CH_3(OC_2H_5)]_2O_2$, schwarze Nadeln, F. 139°; *Diäthyltetroxyditolyl*, < $[C_6H_2(CH_3)(OC_2H_5)OH]_2$, Nadeln aus verd. A., F. 132—133°; *Monobromdimethylhydrochinon*, $C_6H_3B(OCH_3)_2$, fl., K. 262—263° (c). D_{15} 1,445, nl. in W., sonst ll., auch in 80%iger Essigs., welche das Dibromderivat kaum l.; *Dimethyl-p-xylohydrochinon*, $C_{10}H_{14}O_2$, Blättchen, F. 108°, nl. in W., l. in A. und Ä.; *Diäthyl-p-xylohydrochinon*, $C_{12}H_{18}O_2$, F. 112°, (H. II. 105—106); *Diäthyl-m-xylohydrochinon*, K. 240—249°; *Diäthyl-o-xylohydrochinon*, $C_{10}H_{14}O_2$, Blättchen, F. 68—69°, nl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., die drei letzten Verbb. flüchtig mit W.-Dampf. (B. **23**. 3246—52. 24/11. [11/11.] 90. Mühlhausen i. E. Chemieschule.) WAGNER.

E. Guenez, *Benzoylfluorid.* Die Verb. wurde durch Einw. von Fluorsilber auf Benzoylchlorid bei 190° erhalten. Sie stellt eine farblose, destillierbare Fl. dar, der Geruch ähnelt dem des Benzoylchlorids, nur ist derselbe viel angreifender und reizt sofort zu Thränen. K. 145°. Die Verb. ist leicht mit rufsender, blau gesäumter Flamme brennbar, schwerer als W., welches sie langsam in HF u. Benzoësäure zers. Dieselbe Zers. geht mit Alkalien rasch vor sich, namentlich bei erhöhter Temperatur. Das Benzoylfluorid greift Glas heftig an, wobei Fluorsilicium u. Benzoësäureanhydrid entstehen: $6(C_6H_5COF) + K_2SiO_3 = SiF_4 + 2KF + 3[(C_6H_5CO)_2O]$. (Cr. **111**. 681 —82. [10/11.* 90.].) SACHSSE.

Alexander Grohmann, *Über Derivate der p-Brom-m-nitrobenzoësäure.* Entgegen der Angabe von E. HINTZMANN entsteht nach M. SCHÖPFF (**90**. I. 258) durch Einw. von Anilin auf p-Brom-m-nitrobenzoësäure nicht Bromnitrobenzanilid, sondern Nitroanilidobenzoësäure. Vf. stellte zum Vergleiche das p-Brom-m-nitrobenzanilids, $C_6H_3.Br.NO_2.CONHC_6H_5$ (F. 156°, orangegelbe, monosymmetrische, tafelförmige Krystalle, l. in A., Ä. etc., wl. in PAe., unl. in W.), aus p-Brom-m-nitrobenzoylchlorid, $C_6H_3.Br.NO_2.COCl$ (F. 51—53°, weifsgelbe Krystalle aus Bzl.), und Anilin durch gelindes Erwärmen her und fand das Reaktionsprod. vollkommen von dem aus Anilin u. p-Brom-m-nitrobenzoësäure erhaltenen Körper verschieden. Beim stärkeren Erhitzen von Anilin mit dem Säurechlorid wird auch das Brom durch den Anilinrest ersetzt, und es entsteht: m-Nitro-p-anilidobenzanilid, $C_6H_3.NHC_6H_5.NO_2.CONHC_6H_5$ (F. 216°, blutrote Blätter aus Eg). Weitere Derivate: 1) p-Brom-m-nitrobenzamid, $C_6H_3.Br.NO_2.CONH_2$ (F. 156°, farbl. Nadeln aus A., l. in A., Ä., unl. in W., Chlf. etc.), aus p-Brom-m-nitrobenzoylchlorid u. wss. Ammoniak durch Erwärmen, (Wasserbad); 2) m-Nitro-p-amidobenzamid, $C_6H_3.NH_2.NO_2.CO.NH_2$ (F. 227°, citronengelbe Nadeln aus A., l. in Eg., wl. in A., unl. in W., Bzl., Chlf., PAe.), aus p-Brom-m-nitrobenz-

amid u. alkoh. Ammoniak durch Erhitzen (180°, 3 Std., Einschmelzrohr); 3) m-Nitro-p-amidobenzoësäureäthyläther, $C_6H_3.NH_2.NO_2.CO_2C_2H_5$ (F. 145°, gelbe Krystalle, l. in A., Bzl. etc.), aus p-Brom-m-nitrobenzoësäureäthyläther durch Erhitzen (150°, 3 Std., Einschmelzröhre) mit alkoh. Ammoniak; 4) m-Nitro-p-anilidobenzoësäureäthyläther, $C_6H_5.NHC_6H_3.NO_2.COOC_2H_5$ (F. 123°, braune Krystalle aus A., l. in A., Bzl., Chlf., PAe.), erhalten durch Erhitzen (130°, 3 Std.) von p-Brom-m-nitrobenzoësäureäthyläther mit gleichen Molekülen Anilin. (B. **23**. 3445—50. 8/12. [26/11.] 90. Berlin. Technolog. Inst. d. Univ.) WACHTER.

R. Nietzki u. Friedrich Ruppert, *Zur Kenntnis der o- und m-Kresotinsäure.* Bei der Darst. von Derivaten der isomeren Kresotinsäuren, welche mittels der KOLBE'schen Synthese von der Firma HEYDEN'S NACHFOLGER technisch gewonnen werden, erhielten Vff. folgende Resultate: 1. Derivate der *o-Kresotinsäure:* a. *Amido-o-kresotinsäure,* $C_6H_2(OH)^1(CH_3)^2(NH_2)^4(CO_2H)^6$ (F. über 300° unter Zers., farbl. Blättchen, wl. in W. und den meisten Lösungsmitteln), erhalten aus o-Kresotinsäure durch Kondensation mit Diazobenzol und Reduktion des entstandenen Azofarbstoffs mit Zinnchlorür. Die p-Stellung der Amidogruppe zum Hydroxyl wurde durch den Übergang der Amidokresotinsäure in p-Amido-o-kresol (bei der Dest. mit Kalkhydrat) und dieses in Toluchinon (bei der Oxydation) bewiesen. Derivate der Amido-o-kresotinsäure: *α. Monacetylverbindung,* $C_8H_8NO_3C_2H_3O$ (F. 275°, farbl. Nadeln), aus dem Diacetylderivate mittels verd. Natronlauge; letzteres aus der Säure bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat; *β.* eine gegen höhere Temperaturen sehr beständige Diazoverbindung, welche durch Zinn und Salzsäure in ein Hydrazin übergeht; *b. Monacetylamidokresol,* $C_7H_6NO_2OHNHC_2H_3O$ (F. 217°, gelbe Nadeln aus A.), aus Acetylamidokresotinsäure durch rauchende HNO_3, wird durch Kochen mit verd. Schwefelsäure zu *Amidonitrokresol,* $C_7H_5NO_2.OH.NH_2$ (F. 118°, braunrote Nadeln aus A.), verseift, welches seinerseits eine *Diazoverbindung* (gelbe Nadeln, unverändert bei 70—80°), und diese beim Kochen mit A. und Kalilauge ein Nitrokresol (F. 69,5°) liefert. Letzteres ist identisch mit dem Nitro-o-kresol von A. W. HOFMANN und VON MILLER und daher für das Amidonitrokresol (F. 118°) die Formel $C_6H_2(OH)^1(CH_3)^2(NH_2)^4(NO_2)^6$ bewiesen. 2. Derivate der *m-Kresotinsäure.* In analoger Weise, wie bei der o-Verbindung, wurden erhalten: a. *Amido-m-kresotinsäure,* $C_6H_2(OH)^1(CH_3)^3(NH_2)^4(CO_2H)^6$ (F. 265°, farbl. Blättchen), liefert p-Amido-m-kresol und dieses Toluchinon, ebenso eine Diazoverb. und ein Hydrazin. b. Die Monacetylverb. wird zu Acetylamidodinitro-m-kresol (F. 225°, gelbe Krystalle) nitriert, welches durch Verseifung mit verd. Schwefelsäure in c. Amidodinitrokresol, $C_7H_4.OH.NH_2(NO_2)_2$ (F. 160°, rubinrote Nadeln aus A.) übergeht. Durch Eliminierung der Amidogruppe wird aus diesem das Dinitro-m-kresol, wahrscheinlich $C_6H(OH)^1(NO_2)^2(CH_3)^3NO_2)^6$ (F. 99°, orangerote Nadeln) gebildet, dessen Äthyläther (F. 22°) in gelbbraunen Blättchen krystallisiert. (B. **23**. 3476—80. 8/12. [25/11.] 90. Basel. Univ.-Lab.) WACHTER.

T. H. Easterfield, *Halogene und das asymmetrische Kohlenstoffatom.* Das sekundäre Amyljodid von LE BEL, $CH_3.CHJ.C_3H_7$, ist die einzige bekannte optisch aktive Verb., in welcher ein Halogen mit dem unsymmetrischen Kohlenstoffatom verbunden ist. Versuche, durch Erhitzen von HBr mit aktiver Mandelsäure auf höchstens 50° einen analogen, optisch aktiven Körper darzustellen, gelangen nicht; es entstand inaktive Phenylbromessigsäure, und auch durch Hilfe der Alkaloidsalze gelang keine Trennung in aktive Konstituenten. (LChS. [6/11.* 90.]; ChN. **62**. 258.) BODLÄNDER.

Felice Garelli, *Verhalten einiger Ketonsäuren der aromatischen Reihe gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin.* Aus den letzten Arbeiten von CIAMICIAN und SILBER (**90**. I. 1024) geht hervor, daſs durch Oxydation des Isapiols, Isosafrols und Isomethyleugenols mit Permanganat sich auſser der Apion-, Piperonyl- und Veratrin-

säure noch drei Ketonsäuren bilden. TIEMANN und MATSMOTO (B. **11**. 142) haben ferner durch direkte Oxydation von Methyleugenol eine als *dimethylierte Benzoylcarbonsäure* (Veratroylcarbonsäure) bezeichnete Ketonsäure erhalten, welche mit der von CIAMICIAN und SILBER durch Oxydation des Isomethyleugenols erhaltenen Ketonsäure identisch ist. Die fraglichen Säuren sind zum Teil noch wenig untersucht, und Vf. hat daher ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin studiert, um die Ggw. von Carbonyl festzustellen. Vorher sollte aber noch geprüft werden, ob auch das Anethol unter denselben Bedingungen eine Ketonsäure giebt, welche das einfachste Glied in der Reihe der substituierten Oxyphenylglyoxylsäuren wäre. Aus den Unterss. von EYKMAN (**90**. I. 901) ergiebt sich, dafs die C_3H_5-Gruppe in dem Anethol bereits Propenyl- statt Allylstruktur hat, man konnte daher voraussehen, wie auch der Vers. ergab, dafs das Anethol, zum Unterschiede von analogen Verbb. durch Einw. von alkoh. Kali, keine isomere Verb. erzeugte. Nach der Methode von CIAMICIAN und SILBER oxydierte Vf. das Anethol mit Kaliumpermanganat. Das Prod., die *p-Oxymethylphenylglyoxylsäure*, $C_9H_8O_4$, krystallisiert aus Bzl. in Nadeln, welche bei 89° schm., aus W. in Nadeln, welche bei 60° schm. und wahrscheinlich Krystallisationswasser enthalten. Die Säure verbindet sich mit Phenylhydrazin, ihre Konstitutionsformel ist $C_6H_4\begin{cases}OCH_3 & (4)\\CO.COOH & (1)\end{cases}$, und sie ist vollständig analog mit den Säuren, welche man aus Isapiol, Isosafrol und Isomethyleugenol dargestellt hat. Die Formeln der Hydrazone aus p-Oxymethylphenylglyoxylsäure (I), aus Dioxymethylenphenylglyoxylsäure (Piperonylketonsäure, II), aus Dioxydimethylphenylglyoxylsäure (Veratrinketonsäure, III) und aus Apionylketonsäure (IV) sind die folgenden:

I

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\C(N_2H.C_6H_5).COOH\end{cases}$$

II

$$C_6H_3\begin{cases}O\\O\end{cases}\!\!>CH_2 \quad \text{bzw.}\quad C_6H_3\begin{cases}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2\\C(N_2H.C_6H_5).COOH\end{cases}$$

III

$$C_6H_3\begin{cases}(OCH_3)_2\\C(N_2H.C_6H_5).COOH\end{cases}$$

IV

$$C_6H\begin{cases}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2\\(OCH_3)_2\\C(N_2H.C_6H_5)COOH\end{cases}$$

Die Säure I krystallisiert aus sd. Bzl., fast unl. in W., ll. in A. und Ä., l. in Na-Carbonatlsg., aus welcher Lsg. sie unverändert durch Säuren gefällt wird. Die Krystalle sind prismatisch, II krystallisiert aus Bzl., verändert sich aber bei wiederholter Behandlung mit dem Lösungsmittel in eine gelblichgrüne M. Durch Fällen der Lsg. in Na-Carbonat erhält man ein amorphes Pulver, welches bei 149° schm. u. in W. unl. ist. III ist ebenfalls unbeständig und mufste durch Lösen in Soda und Fällen mit Säure gereinigt werden, amorphes Pulver, welches bei 179° schm. IV ist am unbeständigsten, da es sich schon am Lichte verändert, amorphes Pulver, welches bei 169—170° schm., unl. in W., ll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Die fraglichen Ketonsäuren, deren Hydrazone eben beschrieben wurden, verhalten sich nicht in normaler Weise, wenn sie mit Hydroxylamin behandelt werden. Läfst man dasselbe in alk. Lsg. auf die Na-Salze der Säuren einwirken, so erhält man die entsprechenden Oxime. Die vom Vf. untersuchten Verbb. erleiden indes in alk. Lsg. keine Änderung, und alle Verss. zur Herstellung der Oxime schlugen fehl. Durch Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat auf die Lsg. der Säuren erhält man vielmehr mehr oder weniger flüchtige Verbb. von charakteristischem Geruche, unl. in den Carbonaten von Na und K. Nach ihren Eigenschaften und ihrer Zus. mufs man diese Verbb. als Nitrile ansehen, die sich wahrscheinlich aus den Oximen durch gleichzeitigen Austritt von W. und von CO_2-Anhydrid bilden. Das *Piperonylnitril*, $C_8H_5O_2N$, ist krystallinisch, in W. wl., ll. in A., Ä., Bzl. u. Chlf., hat einen

stechenden, nicht unangenehmen Geruch und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. F. 94°. Die Bildung dieses Nitrils läfst sich nach der Annahme erklären, dafs sich das zuerst gebildete Oxim in einer zweiten Phase der Rk. leicht zers. nach folgenden Gleichungen:

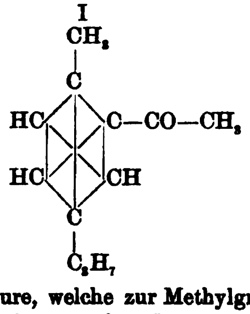
$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}O_2{=}CH_2\\CO.COOH\end{matrix}\right. + NH_2OH = H_2O + C_6H_3\left\{\begin{matrix}O_2{=}CH_2\\C(NOH).COOH\end{matrix}\right.$$

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}O_2{=}CH_2\\C(NOH).COOH\end{matrix}\right. = H_2O + CO_2 + C_6H_3\left\{\begin{matrix}O_2{=}CH_2\\CN\end{matrix}\right.$$

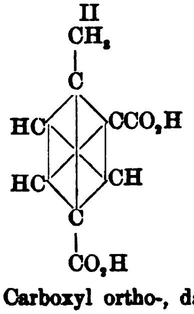
Das *Anisnitril*, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OCH_3\\CN\end{matrix}\right.$, bildet lange, weifse Nadeln von penetrantem, aber angenehmem Geruche, ll. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, swl. in W. F. 57—58°. Das Anisnitril ist bereits von Henry (B. **2**. 667) und von Miller (**88**. 1359) dargestellt, deren Angaben im wesentlichen mit den Beobachtungen des Vfs. übereinstimmen. Das *Veratrinnitril*, $C_6H_3.(OCH_3)_2.CN$, krystallisiert aus W. in glänzenden Nadeln und ist viel weniger flüchtig als die beiden schon beschriebenen Nitrile. Es besitzt einen ähnlichen, aber weniger markanten Geruch und schm. bei 67—68°. Das *Apionnitril*, $C_6H.(O_2CH_2).(OCH_3)_2.CN$, ist ebenfalls krystallinisch und wenig flüchtig, es besitzt einen schwachen Geruch, welcher an den der vorigen Nitrile erinnert, ist unl. in W., l. in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln. F. 135,5°. Vergleicht man die Eigenschaften dieser Nitrile untereinander, so sieht man, dafs ihr F. im allgemeinen steigt, je mehr Sauerstoff in dem Molekül enthalten ist. Mit dem Steigen des F. geht Hand in Hand eine geringere Löslichkeit in W. und eine geringere Flüchtigkeit, mit Ausnahme des Piperonylnitrils, welches viel flüchtiger ist als das Veratrinnitril. (Gz. **20**. 692—70. 1/11. 90. Bologna. Chem. Lab. d. Univ.)
Sachsse.

Ad. Claus, *Die gemischten fettaromatischen Ketone und ihre Oxydation durch Kaliumpermanganat.* (Fortsetzung von **90**. I. 1056.) VI. *p-Cymyl-Methylketon* (I) (Aceto-p-Cymon). Das Keton ist ein farbloses Öl, welches bei 249—250° sd., bei —10° noch nicht fest. Das Oxim $(1)CH_3.(4)C_3H_7.C_6H_3.(2)CNOH{-}CH_3$ scheidet sich bei der Darstellung nach gewöhnlicher Methode stets als Öl ab, welches auch nach längerer Zeit nicht erstarrt. Das Phenylhydrazid bildet glänzende, farblose Krystalle, welche bei 134° (uncorr.) schm. Durch Reduktion mit Zinkstaub in alkoh. Kalilsg. wird das Keton leicht zu dem sekundaren A., dem *p-Cymyl-Methylcarbinol* $CH_3.C_3H_7.C_6H_3 \atop CH_3$ $> C{H \atop OH}$ reduziert. Dasselbe ist ein über 300° sd., nicht krystallisierendes Öl, welches durch Oxydation mit der berechneten Menge Chromsäure wieder in das bei 249° sd. Keton übergeht. Zur Bestimmung der Konstitution des Cymylmethylketons wurde die zweibasische Säure benutzt, welche bei weitergehender Oxydation in reichlicher Ausbeute erhalten wird. Es ist das die *Methylisophtalsäure*, II.

I



II



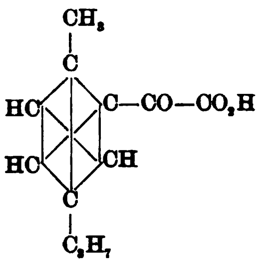
Da diese Säure, welche zur Methylgruppe das eine Carboxyl ortho-, das zweite paraständig enthält, aus dem Keton durch Oxydation einerseits des Propylrestes und

andererseits des Acetylrestes sich ableitet, der erstere, der Propylrest, aber zweifellos die para-ständige Carboxylgruppe geliefert hat, so muß der Acetylrest das zum Methyl ortho-ständige Carboxyl ergeben haben, und damit ist die Orthobeziehung der Ketonbindung zu der Methylgruppe des Cymols definitiv festgestellt.

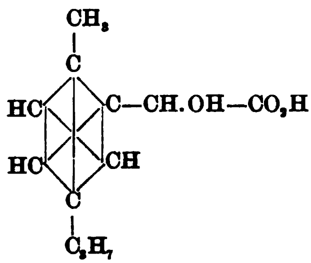
Dieselbe Methylisophtalsäure ist früher (B. **18**. 1858) vom Vf. u. Wollner aus dem p-Xylylmethylketon und von Jacobsen (B. **14**. 2112) aus Isoxylylsäure dargestellt worden. Die vom Vf. dargestellten beiden Säuren schm. nach Beobachtungen von Ebertz übereinstimmend bei 332° (korr.), während Jacobsen für seine Säure den F. 320—330° angiebt. Zur sicheren Identifizierung der aus p-Cymylmethylketon u. der aus p-Xylylmethylketon erhaltenen Methylisophtalsäure hat A. Ebertz dann aus beiden noch folgende Derivate dargestellt: *Kaliumsalz*, $CH_3.C_6H_3.(CO_2K)_2 + 2\,H_2O$, in W. u. A. ll., krystallinisch. *Ba-Salz*, $CH_3.C_6H_3.(CO_2)_2Ba + 2\,H_2O$, in W. u. A. sll. *Ag-Salz*, $CH_3.C_6H_3.(CO_2)_2Ag_2 + H_2O$, in k. W. kaum l., aus h. W. sich krystallinisch ausscheidend.

Das Chlorid der Methylisophtalsäure bildet ein gelbes Öl, das daraus erhaltene Amid, $CH_3.C_6H_3.(CONH_2)_2$, krystallisiert aus h. W., in k. W., Ä. u. k. A. wl. Durch weiter geführte Oxydation mit der zur Überführung der Methylgruppe in Carboxyl nötigen Menge Permanganat geht die Methylisophtalsäure in *Trimellithsäure* $C_6H_3(1.2.4)(CO_2H)_3$, über, in W. ll., F. 210°.

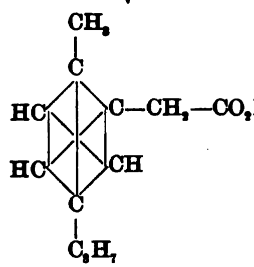
III



IV



V



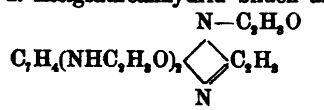
p-Cymylglyoxylsäure (III.) [(2)Methyl(5)propylbenzoylameisensäure]. Man erhält diese Säure, in guter Ausbeute bis zu 80 % des Ketons, wenn man mit genügend verd. Permanganat in der Kälte oxydiert. Dieselbe ist ein dickflüssiges, gelbes Öl, beim Erhitzen dünnflüssiger werdend, bei 200 sich unter CO_2-Entwickelung zers. Das *Ca-Salz*, $(C_{10}H_{13}.C_2O_3)_2Ca + 2\,H_2O$, in W. ll., undeutlich krystallinisch, das Ba-Salz, $(C_{10}H_{13}.C_2O_3)_2Ba + H_2O$, dem vorigen sehr ähnlich.

p-Cymylglykolsäure (IV.) [(2)Methyl(5)propylmandelsäure] entsteht aus der Cymylglyoxylsäure durch Reduktion mittels Na-Amalgam u. bildet farblose, vierseitige Tafeln. In k. W. fast unl., in Ä., A. u. Chlf. ll., F. 124° (unkorr.). Das *Na-Salz*, $C_{12}H_{15}O_3.Na$ ist in W. sll. und hygroskopisch, weshalb eine sichere Bestimmung des Krystallwassers nicht ausführbar war. Ganz gleich verhält sich das K.-Salz. Das *Ca-Salz*, $(C_{12}H_{15}O_3)_2Ca + 2^1/_2H_2O$, ist in W. ebenfalls ll., ebenso das *Ba-Salz* $(C_{12}H_{15}O_3)_2Ba + 3\,H_2O$. Das *Ag-Salz* $C_{12}H_{15}O_3Ag$ ist sehr lichtempfindlich, in k. W. wl., in sd. W. unter Zers. l. Das *Cu-Salz*, $(C_{12}H_{15}O_3)_2Cu + 8\,H_2O$) bildet grüne Krystalle, in W. ziemlich ll.

p-Cymylessigsäure (V.) [(2)Methyl(5)propylphenylessigsäure]. Zur Gewinnung dieser Säure giebt die Reduktion der entsprechenden Glyoxylsäure keine guten Resultate. Am besten geht man von dem Cymylketon direkt aus, indem man dasselbe nach der Willgerodt'schen Methode durch Erhitzen mit Schwefelammonium in geschlossenem Rohre in das *p-Cyamylacetamid*, $(2)CH_3.(5)C_3H_7.C_6H_3.(1)CH_2—CONH_2$, überführt. Das Amid krystallisiert in dünnen, schillernden Blättchen, in k. W. wl., in h. W., A., Ä., Chlf. etc. ll., F. 123° (unkorr.), in höherer Temperatur sublimierbar.

Durch Verseifen des Amids mit Kali erhält man die p-Cymylessigsäure. In k. W. sehr wl., in h. W., A., Ä. u. Chlf. ll., am besten krystallisiert die Säure aus h. A., dem man bis zur eintretenden Trübung W. zusetzt. Man erhält dann glänzende, farblose, platte Nadeln, welche bei 70° (unkorr.) schm. Das *Na-Salz*, $CH_3.C_3H_7.C_6H_3$, CH_2—CO_2Na + 2 H_2O, und das *K-Salz* $C_{12}H_{15}O_2.K$ + $1^1/_2H_2O$, sind in W. ll., das *Ca-Salz*, $(C_{12}H_{15}O_2)_2Ca$ + 4 H_2O, und das *Ba-Salz*, $(C_{12}H_{15}O_2)_2Ba$ + 6 H_2O, sind sogar zerfließlich. Das *Ag-Salz*, $C_{12}H_{15}O_2Ag$, ist weiß, in k. W. wl., im feuchten Zustande lichtempfindlich. (Jpr. [2]. **42.** 508—14. 7/11. 90. Freiburg i. Br.) SACHSSE.

R. Nietzki u. Richard Rösel, *Über das benachbarte Tetramidotoluol.* Im Anschlusse an frühere Unterss. v. N. u. HAGENBACH (**88.** 515) u. N. u. L. SCHMIDT (**89.** II. 408) haben Vff. das Diacetylderivat des m-Toluylendiamins, mit 20% Harnstoffnitrat gemischt, in die 6-fache, mit H_2SO_4 destillierte HNO_3 bei Temperaturen zwischen +5 u. 10° eingetragen und das Reaktionsgemisch durch Eis gefällt. Sie erhielten die Acetylderivate eines Mono- u. eines Dinitroprod., die nach dem Verseifen durch verd. Säuren, welche nur die Mononitroverb. lösen, getrennt werden. Die Dinitroverb. — gelbe Nadeln, F. über 300° — l. sich in Alkali, Säuren fällen wieder, die Verb. wurde durch $SnCl_2$ u. HCl reduziert und nach dem Filtrieren durch H_2SO_4 und A. das *Tetramidotoluolsulfat*, $C_7H_4(NH_2)_4H_2SO_4$, in Blättchen gefällt, l. in h. verd. HCl, durch A. wieder fällbar. Auch ein Sulfat $C_7H_4(NH_2)_4(H_2SO_4)_2$ war erhältlich. Die freie Base wird schnell an der Luft oxydiert, charakteristische Oxydationsprodd. wurden nicht erhalten, mit Benzil entsteht ein *Chinoxalin*, $C_{35}H_{24}N_4$, gelbe Nadeln, wl. in A. u. Eg., F. 222—225°, mit Krokonsäure ein in braunschwarzen Nadeln krystallisierendes Azin. Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid bilden anscheinend *Triacetyläthenyltetramidotoluol:*



Nadeln, F. 305°, ll. in W., welches durch Lösen in verd. HCl und Fällen mit NH_3 in *Diacetäthenyltetramidotoluol* überzugehen scheint. Dasselbe Tetramidotoluol wird übrigens leichter erhalten durch Reduktion des Tetraisonitroresorcins mit $SnCl_2$ u. HCl. (B. **23.** 3216—19. 24/11. [10/11.] 90. Basel. Univ.-Labor.) WAGNER.

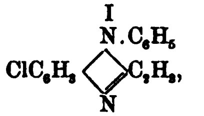
M. Schöpff. *Über Brombenzonitrile.* Verf. erhielt die Brombenzonitrile leicht nach dem Verfahren von LETTS, bezw. KRÜSS durch Destillation der Brombenzoesäuren mit Rhodanblei. Die Ausbeute scheint um so besser, je niedriger der F. der Säure liegt.

Brombenzonitril, $C_6BrH_4.CN$, Nadeln, F. 51°, K_{754} 251—253°, ll. in h. W. u. A., dieselbe Verb. entstand aus dem Chlorid nach Überführung in das Amid; *o-Brombenzoylchlorid*, $C_6H_4B.COCl$, fl. K. 241—243°; *o-Brombenzamid*, $C_6H_4Br.CONH_2$, Nadeln aus W. oder A., F. 156°; m-Brombenzonitril ist bereits bekannt; *p-Brombenzonitril*, $C_6H_4Br.CN$, Nadeln aus h. W. oder A., F. 113°, K. 235—237°, flüchtig mit Wasserdampf. Durch Nitrierung von o- u. p-Brombenzonitril entstanden *o-Brom-m-nitrobenzonitril*, $C_6H_3(C_4)^1(Br)^2(NO_2)^4$, Nadeln aus h. W., F. 117°, flüchtig mit Wasserdampf, u. *p-Brom-m-nitrobenzonitril*, $C_6H_3(CN)^1NO_2)^3Br^4$, Nadeln, F. 120°, wenig flüchtig mit Wasserdampf, ll. in h. W., A., Aceton, weniger in Chlf., wl. in Bzl., kl. in Lg. (B. **23.** 3435—40. (8/12.) [26/11.] 90. Berlin. Technol. Institut.) WAGNER.

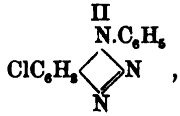
E. Hori und **H. F. Morley,** *Notiz über Propyl- und Isopropyl-p-toluidin.* *Propyl-p-toluidin* hat K. 230—233°, $D^{20}{}_4$. 0,9243, $D^K{}_4$. 0,7543, und demgemäß das Molekularvolum 197,53 (berechnet 199,5), das Molekularbrechungsvermögen ist 82,5 (berechnet 79,3). Das Nitrosamin ist eine Fl. Das *Isopropyl-p-toluidin* hat K. 219 bis 221°, $D^{20}{}_4$. 0,9226, $D^K{}_4$. 0,7466, das Molukularvolum 199,57, das Molekularbrechungsvermögen 81,4; sein Nitrosamin ist eine krystallinische, feste M. Beide Isomeren unterscheiden sich durch die Löslichkeit und Beständigkeit ihrer Oxalate. (LChS. [6/11.* 90.]: ChN. **62.** 256.) BODLÄNDER.

O. Ernst, *Über einige Abkömmlinge des Diphenylamins.* Vf. beschreibt folgende Derivate des aus Nitrochlordiphenylamin, welches LAUBENHEIMER (B. **9**. 760) durch Einw. von m-p-Dinitrochlorbenzol auf Anilin erhalten hatte, gewonnenen *Amidochlordiphenylamin*, $C_6H_5.(NH)^1.C_6H_3(NH_2)^2Cl^5$ (F. 99°, farbl. Nadeln aus 70 %ig. A., ll. in Ä., Bzl., Chlf.), durch Reduktion des Nitrokörpers mittels $SnCl_2$, Sn und HCl. Das Amidochlordiphenylamin giebt 1. mit Säuren Salze, z. B. das Pikrat $C_{12}H_{11}N_2Cl.C_6H_3N_3O_7$ (rötlich gelbbraune Blättchen), liefert 2. mit Essigsäureanhydrid bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur: Acetylamidochlordiphenylamin, $C_6H_5(NH)^1.C_6H_3.NH(C_2H_3O)^2Cl^5$ (F. 150°, seidenglänzende Nadeln aus sd. A.), mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in der Siedehitze dagegen Phenyläthenylchlor-o-phenylendiamin (I), (F. 96°, unscharf, farbl. Nädelchen, ll. in A., Ä., Bzl.), reagiert 3. als o-Diamin mit salpetriger Säure unter Bildung von Phenylazimidochlorbenzol (II) (F. 128°, seidenglänzende, farbl. Nadeln aus h. A.) und liefert 4. folgende Farbstoffe: a. bei der Oxydation der alkohol., mit verd. Essigsäure versetzten Lsg. des o-Amidodiphenylamins mit wss. Eisenchloridlösung bilden sich metallisch glänzende, gelbgrüne Nädelchen des *salzsauren Salzes* des Farbstoffes. Die *Base* des Farbstoffes selbst ist

I



II

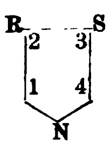


braunrot, krystallinisch, das *Sulfat* (gelbgrüne, metallisch glänzende Blättchen), das *Pikrat* (dunkelgrüne Nadeln). Der Farbstoff scheint kein Azin zu sein, da keine der Lsgg. fluoresziert, und die violette Farbe der Lsg. in konz. Schwefelsäure beim Verdünnen mit W. nicht verschwindet. b. Beim Erhitzen (220°, Einschmelzrohr) der o-Amidoverb. mit salzsaurem Anilin (1 Mol.) und Anilin entsteht eine dunkelblaue M., welche mit HCl einen kornblumenblauen Auszug liefert. Der kornblumenblaue Rückstand ist wl. in A. Die verd. blaue Lsg. fluoresziert kupferrot, wird durch Zusatz von Ammoniak rotviolett und fluoresziert dann gelbrot. Der Farbstoff gehört zweifellos zu den Fluorindinen (O. FISCHER und HEPP **90**. II. 663). Ein ebensolcher Farbstoff entsteht auch beim bloßen Erhitzen (200°) von salzsaurem o-Amidochlordiphenylamin. — Derivate des o-p-Dinitrochlorbenzols: 1. Dinitrophenylamidotolylamin, $C_6H_3(NO_2)^4.(NO_2)^2.(NH)^1.C_6H_3.(NH_2)^2(CH_3)$? (F. 147°, braungelbe Nadeln aus sd. A.), aus o-p-Dinitrochlorbenzol und o-Toluylendiamin (alkoh. Lsgg., Ggw. von Natriumacetat); 2. Dinitrophenylazimidotoluol, $C_{13}H_9N_5O_4$ (F. 186°, braungelbe Nädelchen aus h. A.), aus vorigem Körper mittels salpetriger Säure; 3. Dinitrophenyl-β-naphtylamin, $C_{16}H_{11}N_3O_4$ (F. 179°, ziegelroter Nd., aus sd. A.), aus o-p-Dinitrochlorbenzol (sd. alkoh. Lsg.), β-Naphtylamin u. Natriumacetat; 4. Dinitrophenyl-β-naphtol, $C_{16}H_{10}N_2O_5$ (F. 95°, hellgelbe Nädelchen aus A.), aus o-p-Dinitrochlorbenzol (alkoholische Lsg., Kochen), β-Naphtol und Natriumacetat. (B. **23**. 3423—30. 8/12. [24/11.] 90. Wiesbaden.) WACHTER.

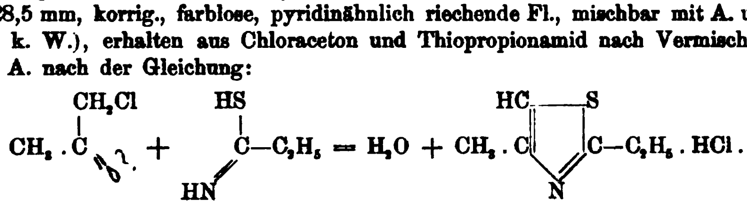
E. Heidensleben, *Über Toluido- u. Naphtylamidonitrobenzoësäure.* In analoger Weise, wie bei der Einw. von Anilin auf p-Brom-m-nitrobenzoësäure (M. SCHÖPFF), läßt sich bei Anwendung von Toluidin u. Naphtylamin das Brom durch die Toluido-, resp. Naphtylamidogruppe ersetzen. Es werden vom Vf. folgende Körper u. Derivv. beschrieben: 1. *m-Nitro-p-(o)toluidobenzoësäure*, $CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_3(NO_2)CO_2H$ (F. 210—211°, hellbraune Nadeln aus verd. A.), aus o-Toluidin, Bromnitrobenzoësäure und Glycerin durch Erhitzen. Derivate: a. *Natronsalz* mit 1 Mol. H_2O, dunkelrote Nadeln; b. *Äthylester*, $C_{16}H_{16}N_2O_4$ (F. 106°, hellgelbe Blättchen aus A., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl.); c. *m-Amido-p-(o)toluidobenzoësäure*, $CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_3(NH_2)CO_2H$ (F. 167°, weiße Nadeln aus h. verd. A.), erhalten durch Reduktion der m-Nitrosäure

mit alkoh. Schwefelammonium, liefert den *Äthylester*, $C_{16}H_{18}N_2O_2$ (F. 115°, mikr. kleine Nadeln, ll. in A., Ä., Chlf.); 2. *m-Nitro-p-(p)toluidobenzoësäure*, $CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_3(NO_2)CO_2H$ erhalten aus p-Toluidin u. p-Brom-m-nitrobenzoësäure (Schöpff), lieferte folgende Derivate: a. *Natronsalz*, hellrote Nadeln; b. *Äthylester*, $C_{16}H_{16}N_2O_4$ (F. 115°, dunkelgelbe Blättchen, ll. in A., Ä., Bzl.; c. *m-Amidosäure*, $CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_3(NH_2)CO_2H$ (F. 185,5°, hellbraune Nadeln aus h. verd. A.), erhalten aus der m-Nitrosäure durch Reduktion, liefert den *Äthylester*, $C_{16}H_{18}N_2O_2$ (F. 145°, farblose Nadeln, leicht l. in A., Ä., Chlf.); d. *Azimido-p-(p-)toluidobenzoësäure*, $CH_3.C_6H_4.\underset{N=N}{N-C_6H_3.CO_2H}$ (F. 271°, rosarote Nadeln aus A.), erhalten durch Einw. von salpetriger Säure (Amylnitrit) auf p-Toluido-m-amidobenzoësäure; e. *Nitroazimidokörper*, $C_{14}H_{10}N_4O_4$ (F. 253°, gelblich-weifses Pulver), aus dem Azimidokörper (F. 271°) durch Nitrieren (rauch. HNO_3); f. *o-Amidophenyl-p-(p-)tolylamin*, $CH_3.C_6H_4NH.C_6H_4.NH_2$ (F. 74°, farblose Blättchen, an der Luft sich rötlich färbend, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl.), erhalten durch Erhitzen der m-Amido-p-(p-)toluidobenzoësäure unter CO_2-Entwickelung; 3. *m-Nitro-p-(β-)naphtylamidobenzoësäure*, $C_{10}H_7.NH.C_6H_3(NO_2)CO_2H$, (ziegelroter Körper, l. in A., Eg.), erhalten durch Erhitzen von p-Brom-m-nitrobenzoësäure (1 Tl.) mit β-Naphtylamin (2 Tle.) und Glycerin (3 Tle.). Derivate derselben: a) *Natronsalz*, rot, amorph; b) *Äthyläther*, $C_{19}H_{16}N_2O_4$ (F. 127,5°, hellgelbe Nadeln aus A., l. in A., Eg., Chlf.); 4. *m-Nitro-p-(α-)naphtylamidobenzoësäure*, $C_{10}H_7NH.C_6H_3(NO_2)CO_2H$ (rotbraunes amorphes Pulver, ll. in verd. A.), durch Erhitzen von α-Naphtylamin, Nitrobrombenzoësäure u. Glycerin. Derivate a) *Natriumsalz*, dunkelrot, amorph; b) *Äthylester*, $C_{19}H_{16}N_2O_4$ (F. 109°, rotbraune Blättchen, ll. in A., Bzl., Eg.); c) *m-Amido-p-(α-)naphtylamidobenzoësäure*, $C_{10}H_7.NH.C_6H_3(NH_2)CO_2H$ (Zers. 90°, weifse Nadeln aus h. verd. A., ll. in A., Ä., Chlf.). (B. **23**. 3451—58. 8/12. [26/11.] 90. Berlin. Technol. Inst. d. Univ.) Wachter.

K. Hubacher, *Untersuchungen über Azole.* (Fortsetzung von **89**. I. Hantzsch 468, Popp 469, Zürcher 470, Hofmann 470). 9. *Synthetische Versuche in der Thiazolreihe.* β-Substituierte Basen der Formel:



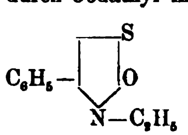
fehlten bis jetzt, welche Lücke Vf. ausfüllt. Des weiteren liefert die vorliegende Unters. Kenntnis über den Einflufs der Stellung der Substituenten auf die Eigenschaften der betr. Moleküle. Schliefslich werden Vers. zur Verallgemeinerung der Thiazolsynthesen beschrieben. Zur Darst. von Thiazolen läfst sich analog dem Thiacetamid *Thiopropionamid*, $C_2H_5-C(NH_2)S = C_2H_5-C(NH)(SH)$ (F. 42—43°, gelbl. Blättchen, ll. in Bzl., wl. in Ä., W., A.), verwenden, welches durch Erhitzen von Propionamid (5 Mol.), P_2S_5 (1 Mol.) und Bzl. erhalten wird. Die Kondensation desselben mit Chloraceton und mit Bromacetophenon verläuft wie bei Thiacetamid, und wurden hierbei folgende Thiazole gewonnen: 1. *α-Methyl-μ-äthylthiazol*, $C_3H(CH_3)^1S^2(C_2H_5)^4N$ (K. 160,6—161° bei 728,5 mm, korrig., farblose, pyridinähnlich riechende Fl., mischbar mit A. und Ä., wl. in k. W.), erhalten aus Chloraceton und Thiopropionamid nach Vermischen mit etwas A. nach der Gleichung:



Das *Platindoppelsalz*, $(C_6H_9NS)_2H_2PtCl_6$ (F. 177° unter Zer.), besteht aus gelbroten Kryställchen.

2. *α-Phenyl-μ-äthylthiazol*, $C_3H(C_6H_5)^1S^2(C_2H_5)^4N$ (K. 295° bei 729 mm; korr. K. 292,2°, farbloses Öl, unl. in W., mit A. und Ä. mischbar); erhalten durch Kon-

densation von Thiopropionamid mit Bromacetophenon, wobei zunächst das bromwasserstoffsaure Salz, $C_{11}H_{11}NS.HBr$ (F. 68—70°, weiſse Nadeln), entsteht. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{11}H_{11}NS)_2H_2PtCl_6$ (F. 128—129°, Zers. 170°), ist hellgelb u. mikrokrystallinisch. — Mittels Thiobenzamid, $C_6H_5—CS—NH_2$, welches nach CAHOURS aus Benzonitril und Schwefelwasserstoff dargestellt wird, wurden vom Vf. folgende in der Mesostellung phenylierte Thiazolderivate dargestellt: 1. *μ-Phenylthiazol*, $C_3H_2S^3(C_6H_5)^4N$ (K. 266—268° bei 732 mm, korr. 267—269°, farblose Fl. von eigentümlichem Geruch), erhalten aus Thiobenzamid u. Dichloräther, $C_2H_5O.CHCl—CH_2Cl$, bei Gegenwart von Natriumacetat (1 Mol.) in weingeistiger konz. Lsg. Derivate: a. *HCl-Salz*, $C_9H_7NS.HCl + 2H_2O$ (F. 61—62°, Tafeln); b. *Platindoppelsalz*, $(C_9H_7NS)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$ (F. 173—175° unter Zers., gelb, mikrokrystallinisch); 2. *α-Methyl-μ-phenylthiazol*, $C_3H(CH_3)^1S^3(C_6H_5)^4N$ (K. 277,5—278° bei 724 mm, korr. 278,8—279,3°, Öl), erhalten aus Thiobenzamid und Chloraceton; 3. *α-μ-Diphenylthiazol*, $C_3H(C_6H_5)^1S^3(C_6H_5)^4N$ (K. über 360°, F. 92—93°, farblose, geruchlose Blättchen, ll. in A. u. Ä.), erhalten aus Thiobenzamid u. Bromacetophenon durch Erwärmen mit etwas A.; 4. *α-Methyl-μ-phenylthiazolcarbonsäure*, $C_3(CH_3)^1(CO_2H)^2S^3(C_6H_5)^4N$ (F. 202—203°, weiſse, seideglänzende Nadeln, bezw. F. 204—204,5°, lange Nadeln durch Sublimation; fast unl. in W., ll. in A.), erhalten durch Verseifung des *Methylphenylthiazolcarbonsäureäthers*, $C_{13}H_{13}NSO_2$, (F. 43°, gelbl. Nadeln aus A., aus verd. A. rein weiſs, welcher durch Kondensation von Thiobenzamid mit Chloracetessigester entsteht. — Thiazole mit einem KW-stoff.radikal in der β-Stellung stellte Vf. durch Kondensation des Rohprods. aus Propylaldehyd und Sulfurylchlorid, welches α-Chlorpropylaldehyd enthält, mit Thiacetamid etc. dar. Solche sind: 1. *β-μ-Dimethylthiazol*, $C_3H(CH_3)^2S^3(CH_3)^4N$ (K. 148—150° bei 734 mm, korr. 148,9—150,9°, farbl. Fl., ll. in Ä. u. Weingeist. Derivate desselben: *Platindoppelsalz*, $(C_5H_7NS)_2H_2PtCl_6$ (F. 202°, Säulchen); *Pikrat* (F. 166—167°, gelbe Nädelchen); 2. *β-Methyl-μ-amidothiazol*, $C_3H(CH_3)^2S^3(NH_2)^4N$ (F. 94—95°, gelbliche Tafeln, ll. in A., l. in Ä., wl. in k. W., stark alkal. Rk.), erhalten mittels Thioharnstoff und obigem Rohprod. aus Propylaldehyd und Sulfurylchlorid. — Durch Kondensation von Bromdesoxybenzoïn, $C_6H_5—CHBr—CO—C_6H_5$ (F. 50°, krystallinisch), mit Thioharnstoff, resp. Thioamiden entstehen Derivate des α-β-Diphenylthiazols (Benzoïn, $C_6H_5—CH.OH—CO—C_6H_5$, reagiert nicht mit diesen Körpern). Es wurden gewonnen: 1. *α-β-Diphenyl-μ-amidothiazol*, $C_3(C_6H_5)_2^{1\cdot 2}S^3(NH_2)^4N$ (F. 185—186°, gelbliche Nadeln, ll. in A., wl. in Ä., unl. in W.), aus Thioharnstoff und Bromdesoxybenzoïn. Derivat desselben: *HBr-Salz*, $C_{15}H_{12}N_2S.HBr$ (F. 215—217° unter teilweiser Zers., Nadeln); 2. *α-β-Diphenyl-μ-methylthiazol*, $C_3(C_6H_5)_2^{1\cdot 2}S^3(CH_3)^4N$ (F. 51—52°, farblose Nadeln, ll. in Ä., A.; unl. in W.), aus Thiacetamid und Bromdesoxybenzoïn. Derivat: *HCl-Salz* (F. 96—97°. weiſse Krystalle); 3. *Triphenylthiazol*, $C_3(C_6H_5)^{1\cdot 2}S^3(C_6H_5)^4N$ (F. 86—87°, farblose Prismen, ll. in Ä., l. in A., unl. in W.) erhalten aus Thiobenzamid und Bromdesoxybenzoïn. Das Triphenylthiazol ist fast unl. in Säuren und scheidet sich aus der salzsauren Lsg. als solches wieder aus, so daſs also die basische Natur der Thiazole in demselben fast vollständig verschwunden ist. — Versuche, welche zur Verallgemeinerung der Thiazolsynthesen angestellt wurden, führten nicht zu den erwarteten Resultaten, und entstand z. B. aus Rubeanwasserstoff (Thiooxamid) und Chloraceton kein Dimethyldithiazyl, $(CH_3)HC_3NS—C_3NSH(CH_3)$. Direkt lieſs sich Phenyloxythiazol durch Jodäthyl in alkal. Lsg. äthylieren, wobei der Stickstoffäther:

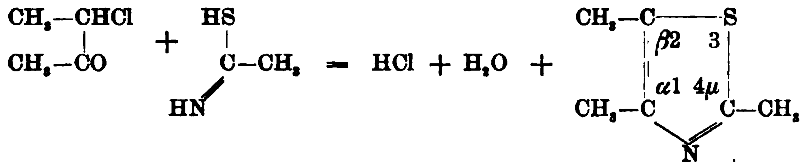


(F. 71°, farblose Blätter aus A.), erhalten wurde. Die μ-Oxythiazole verhalten sich demnach bei der Ätherifikation in alkal. Lsg. wie die α-Oxypyridine, indem sie hierbei mit der Gruppe NHCO und nicht als Hydroxylderivate mit der Gruppe N=C.OH reagieren. — Beim Vergleich der Thiazole ergeben sich folgende Regelmäſsigkeiten: 1. Von isomeren Thiazolen sieden die α-Derivate stets höher als die μ-De-

rivate. 2. Die *β*-substituierten Thiazolbasen sieden noch höher als die isomeren *α*-Derivate. 3. Von den isomeren *α*-*μ*-Thiazolen siedet dasjenige höher, welches das höher molekulare Radikal in *α*-Stellung enthält. 4. Die Selenazole haben höhere KK. und FF. als die entsprechenden Thiazole. (A. **259**. 223—53. 6/9. [7/7.] 90. Zürich. Lab. d. Polytech.) Wachter.

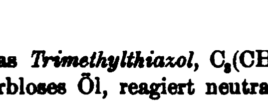
A. Hutchinson, *Notiz über die Reduktion von aromatischen Amiden.* (JCh. **57**. 957. — C. **90**. II. 914.) Arendt.

T. Roubleff, *Über Trimethylthiazol, Methyläthylthiazol und Thiazolcarbonsäuren.* Unter den Alkylthiazolen war die einfachste vollständig substituierte Base, das Trimethylthiazol, welches Vf. neben dem isomeren Methyläthylthiazol beschreibt, unbekannt. Trimethylthiazol entsteht indirekt aus *α*-Chlormethylacetessigäther, CH_3—CO—CCl(CH_3)—CO_2.C_2H_5 (K. 189—191° bei 711 mm, korr. 192—194°, $D^{16.5}$.1,0591, farblose Fl., erhalten aus Methylacetessigester u. Sulfurylchlorid in der Kälte), indem dieser durch Erwärmen mit Schwefelsäure (40%ig) unter CO_2-Entwickelung in *α*-Chlormethyläthylketon (gelbliches Öl) übergeführt u. letzteres dann mit Thiacetamid erwärmt wird. Die Rk. verläuft nach der Gleichung:



Das *Trimethylthiazol*, $C_3(CH_3)_3^{1.2.4}SN$ (K. 165—166° bei 717,5 mm, korr. 166,5—167,5°, farbloses Öl, reagiert neutral, riecht wie symmetrisches Collidin) lieferte folgende Derivate: a. *Platindoppelsalz*, $(C_6H_9NS)_2H_2PtCl_6$ (F. 232—233° unt. Zers.), orangerote Prismen; b. *HCl-Salz* (F. 173—174°); c. *Pikrat* (F. 133°, gelbe Prismen). Sowohl bei der direkten Chlorierung des Methyläthylketons mit Sulfurylchlorid in der Kälte, als auch bei der vorsichtigen Bromierung des Ketons tritt Chlor, resp. Brom in die Methylengruppe ein u. erhält man aus den Prodd. mittels Thiacetamid ebenfalls Trimethylthiazol. Anders verhält sich der Brommethylacetessigäther, CH_2Br.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5 ($D^{16.5}$. 1,1981, heftig riechendes Öl), welcher mit Thiacetamid schon bei gewöhnlicher Temperatur den *Methylthiazylpropionsäureäther* (dunkelbraunes Öl) liefert, aus welchem Vf. nach Überführung in das Natriumsalz u. Dest. mit Kalk das *μ-Methyl-α-äthylthiazol*, $C_3H(C_2H_5)^1(CH_3)^4SN$ (K. 167—169° bei 719 mm, korr. 169—171°) gewann. Derivate des letzteren: a. *Platindoppelsalz*, $C_{12}H_{20}N_2S_2PtCl_6$ (F. 182—183° unt. Zers., rotgelbe Prismen); b. *Pikrat* (F. 114—115°, citronengelbe Prismen. Chlor u. Brom vertreten demnach bei gewöhnlicher Temperatur verschiedene Wasserstoffatome im Methylacetessigäther; ersteres bildet *α*-, letzteres *γ*-Derivate. Von Thiazolcarbonsäuren stellte Vf. folgende dar:

1. *α-μ-Dimethylthiazol-β-carbonsäure*:



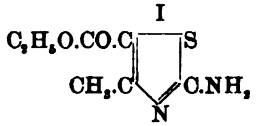
(F. 227° unter Gasentwickelung, schneeweiße Nadeln, resp. Prismen, wl. in h. W., l. in A., Ä.), aus dem betreffenden Ä. (F. 51°, A. Hantzsch **89**. I. 469) durch Verseifung. 2. *μ-Methylthiazoldicarbonsäure*, $C_3(CO_2H)_2^{1.2}(CH_3)^4SN$ (F. 169° unter CO_2-Entwicklung, weiße Nadeln aus w. W., ll. in W., wl. in Ä. etc.), erhalten aus Monochloroxalessigäther u. Thiacetamid. 3. *μ-Methylthiazol-β-carbonsäure*, $C_5H_5O_2NS + H_2O$ (F. 144 bis 145°, wasserfrei, Nadeln, resp. Prismen aus W., l. in A., wl. in Ä., Chlf.), aus der Dicarbonsäure (v. Verb.) durch vorsichtiges Erhitzen (170—172°). 4. *μ-Amidothiazoldicarbonsäure*, $C_3(CO_2H)_2^{1.2}(NH_2)^4$.SN + H_2O (F. 229—230° unter CO_2-Entw.

u. völliger Zers., gelbl. Nädelchen aus sd. W.), erhalten durch Verseifen des betr. *Äthers*, $C_9H_{12}O_4N_2S$ (F. 112°, alkoholfrei, F. 90°, ½ Mol. krystallalkoholhaltig, gelbl. Prismen; aus Chloroxalessigester u. Thioharnstoff). Versuche, durch Entfernung der Amidogruppe zu methylfreien Thiazolcarbonsäuren zu gelangen, schlugen fehl. Aus dem Vergleiche der Carbonsäuren des Thiazols u. jener des Pyridins ergiebt sich, daſs sie sich in jeder Hinsicht scharf unterscheiden u. eine Ähnlichkeit wie zwischen α-Thiophensäure u. Benzoësäure nicht vorhanden ist. Die Thiazole sind schwächere Basen als die Pyridine; die Thiazolmonocarbonsäuren andererseits schwächer, als die des Thiophens, so daſs durch den Eintritt von Schwefel in den Benzolkern an Stelle von CH-Gruppen der negative Charakter erhöht u. durch den Eintritt von Stickstoff derselbe vermindert wird. (A. **259**. 253—76. 6/9. [7/6.] 90. Zürich. Chem. Lab. d. Polyt.)

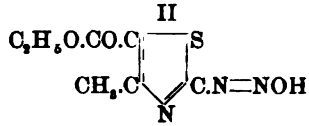
WACHTER.

M. Wohmann, *Die Diazoverbindungen der Thiazolreihe und ihre Reaktionen.* Die Amidothiazole, die Kondensationsprodd. von Thioharnstoff mit Körpern der Form R.CHCl.CO.R liefern mit HNO_2 freie Thiazole (**89**. I. 469), was durch Bild. von Diazothiazolen u. darauffolgenden Austausch der Diazogruppe gegen Wasserstoff seine Erklärung findet. Diese Diazoverbb. wurden, wie schon (**90**. II. 56) A. HANTZSCH mitgeteilt, in Form von Hydraten isoliert. Wird Methylamidothiazolcarbonsäureester I. (**89**. I. 470 ZÜRCHER) (10 g) in HCl-Lsg. (30 ccm HCl 33%ig, 200 ccm W.) bei 0—5° mit Natriumnitritlsg. (25 g in 100 ccm W.) behandelt, so entsteht ein Körper (F. 99—100° unter Verpuffung, gelbliche Blättchen aus Ä.), der die Eigenschaften der Diazokörper mit denen der Nitrosokörper verbindet, u. daher sowohl als das *Diazohydrat des Methylthiazolcarbonsäureesters II*, als auch als *methylierter Nitrosothiazolincarbonsäureester III* aufgefaſst werden kann:

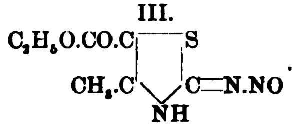
I



II



III.



Diese Diazothiazolverb. wird in ammoniakalischer Lsg. durch Zinkstaub zu dem *Hydrazin des Methylthiazolcarbonsäureäthers*, $(C_3NS)(CH_3)(CO_2.C_2H_5)(NH.NH_2)$ (bräunliche Wärzchen) reduziert, liefert beim Erwärmen mit Chlor-, Brom oder Jodwasserstoffsäure unter Stickstoffentwickelung die Verbb.: a. methylierter Chlorthiazolcarbonsäureester, $(C_3NS)(CH_3)^1(CO_2.C_2H_5)^2Cl^4$ (F. 50—51°, wasserhelle Prismen aus A.); b. methylierter Bromthiazolcarbonsäureester, $C_7H_8O_2NSBr$ (F. 70—71°, farblose Blätter aus A.); c. methylierter Jodthiazolcarbonsäureester, $C_7H_8O_2SNJ$ (F. 86—87°), u. ist dieses gleiche Verhalten gegen die drei Halogenwasserstoffsäuren abweichend von dem Verhalten der Diazoverbb. der Benzolreihe. W., resp. verd. Schwefelsäure wirken auf die Diazothiazolverb. beim Erwärmen in gleicher Weise unter Stickstoffentwickelung u. Bild. von Methylthiazolcarbonsäureester, Methylazimidothiazolcarbonsäureester (s. u.) u. harzigen Massen; Oxymethylthiazolcarbonsäureester wurde hierbei nicht erhalten. Durch Erhitzen mit A. (auch mit Aceton, Bzl., Lg., Eg. etc., scheinbar mit allen indifferenten Fll.) entsteht aus dem Diazoäther der *Methylazimidothiazolcarbonsäureester:*



(F. 224—225°, orangerote Nadeln aus A. oder Eg.), welcher leicht zu der *Methylazimidothiazolcarbonsäure*, $C_{10}H_8O_4N_2S_2$ (F. 214° unt. Zers., gelbrote Nädelchen, unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, aus dem Ammonsalze durch HCl gefällt) verseift wird. Rkk. der methylierten Halogenthiazolcarbonsäureester: 1. Dieselben werden nicht glatt verseift, u. sind die entstandenen Carbonsäuren stets durch Oxysäuren verunreinigt, so dafs die Verseifungsprodd. zwei FF. zeigen: a. Methylchlorthiazolcarbonsäure, $(C_2NS)(CH_3)(Cl)CO_2H$ (F. 144—148° u. 184—186°, wl. in h. W., ll. in A., Bzl. etc.); b. Methylbromthiazolcarbonsäure, $C_5H_4O_2NSBr$ (F. ca. 162—164° und 182—184°); c. Methyljodthiazolcarbonsäure, $C_5H_4O_2NSJ$ (F. 174—176° u. 183—184°). 2. Beim Schmelzen (5—10 Min.) u. Erhitzen auf 170° ergab die Methylchlorthiazolcarbonsäure *Methyloxythiazolcarbonsäure*, $(C_2NS)(CH_3)^1(CO_2H)^2(OH)^4$ (F. 222° unter Zers., F. durch die geringste Verunreinigung stark erniedrigt, Nadeln aus A.), welche beim Erhitzen in CO_2 u. *Methyloxythiazol*, $(C_2NS)(CH_3)^1H^2(OH)^4$ (F. 102°, Nadeln) zerfällt. 3. Durch Zinkstaub u. Eg. wird der Methylchlorthiazolcarbonsäureester zu *α-Methylthiazol-β-carbonsäureäther*, $(C_2NS)(CH_3)^1(CO_2.C_2H_5)^2H^4$ (K. 232—233° bei 726 mm, F. 27—28°, wasserhelle, platt gedrückte Säulen, obstartiger Geruch, wl. in W., sonst ll.) reduziert, welcher beim Verseifen die *α-Methylthiazol-β-carbonsäure*, $C_5H_5O_2NS$ (F. 257° unter Zers., Blättchen aus h. W., Nadeln aus A.) giebt. (A. **259.** 277—300. 6/9. [23/6.] 90. Zürich. Chem. Lab. d. Polyt.) WACHTER.

Gaetano Minunni, *Natriumverbindungen der Anilide und aromatischen Amine.* Die Veröffentlichung von PAAL und OTTEN (**90.** II. 748) veranlassen den Vf., seine eigenen Resultate zu veröffentlichen. Derselbe versuchte, durch Einw. von Chloracetessigäther auf die Na-Verbb. der Anilide vermöge der durch folgende Gleichung:

$$\begin{matrix}CO{-}CH_3\\|\\CH{-}Cl\\|\\COO_2CH_5\end{matrix} + NaN{<}^{COCH_3}_{C_6H_5} = NaCl + \begin{matrix}CO{-}CH_3\\|\\CH{-\!-}N{<}^{COCH_3}_{C_6H_5}\\|\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

darstellbaren Rk. einen stickstoffhaltigen Rest an die Stelle eines H-Atoms des Methylens im Acetessigäther zu bringen, um die so erhaltene Substanz anderen Umwandlungen unterwerfen zu können. Der Vers. ergab indes, dafs die gewünschte Verb. nicht entstand, sondern dafs sich die Anilide regenerieren, während gleichzeitig andere Substanzen in kleiner Menge sich bilden, deren Natur nicht näher untersucht werden konnte. Vf. wird versuchen, die Rk. direkt mit den Na-Verbb. der Amine zu realisieren. Die Alkalimetalle reagieren bekanntlich auf Anilin aber mit verschiedener Energie. Kalium l. sich leicht in Anilin unter H-Entwickelung und Bildung eines Gemisches der Mono- und Dikaliumverb. Unter denselben Bedingungen hat Natrium keine Einw. u. ebenso verhält es sich gegen p-Toluidin. Erhitzt man aber das Gemisch von Anilin mit Na in geschlossenen Röhren auf 200°, so bildet sich, wie schon ARMSTRONG gefunden hat, ein solches Prod., welches indes von diesem nicht weiter unters. wurde. Vf. liefs zu diesem Zwecke auf die im wasserfreien Ä. suspendierte Substanz Benzoylchlorid einwirken und beobachtete eine lebhafte Rk. Das Prod. war eine weifse M., wahrscheinlich aus einem Gemische von Benzanilid und Dibenzanilid bestehend. Die erwähnte Na-Verb. soll zu weiteren Umsetzungen angewandt werden, wie Vf. mitteilt, um sich dieses Arbeitsfeld vorzubehalten. (Gz. **20.** 720—24. 1/11. Palermo. Chem. Inst. d. Univ.) SACHSSE.

Heinrich Goldschmidt, *Zur Kenntnis der Diazoverbindungen.* Vf. bestimmte das Molekulargewicht des m- und des p-Nitrodiazobenzolnitrats, sowie des Diazobenzolchlorids in wss. Lsg. und findet niedrigere Molekulargewichte, als den Formeln entsprechen und zwar bis zur Hälfte derselben. Verf. erklärt dies durch Annahme einer elektrolytischen Spaltung, und will dies durch Bestimmung des Leitvermögens

bestätigen. (Nach den Ausführungen OSTWALD's, wonach doppelte Umsetzung in wss. Lsg. durch elektrolytische Dissociation bedingt ist, war dies Resultat vorauszusehen. Die Salze organischer Basen und Säuren verhalten sich wie anorganische Salze, deshalb sind sowohl die Diazosalze als die Ammoniumjodide etc., z. B. Tetrāthylammoniumjodid (vgl. LE BLANC **90**. II. 3) in wss. Lsg. dissociiert, zeigen also zu niedriges Molekulargewicht und leiten. Ref.) (B. **23**. 3220—22. 24/11. [12/12.] 90. Zürich. Chem.-anal. Lab. d. Polyt.) WAGNER.

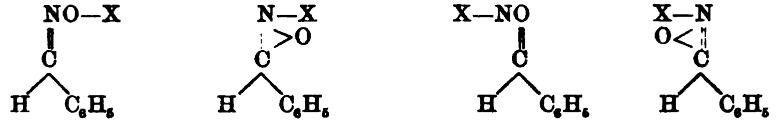
Ernst Beckmann, *Zur Kenntnis der Aldoxime* VI. (Fortsetz. von **90**. II. 145.) *Salicylaldoxim*. Diese Verb. kann nicht in ein Isooxim verwandelt werden, doch kann man den β-Benzyläther aus dem Aldehyd mit β-Benzylhydroxylamin darstellen. *α-Salicylaldoximbenzyläther*, $C_{14}H_{13}O_2N$, sowohl aus dem Oxim durch Benzylierung, als aus dem Aldehyd durch α-Benzylhydroxylamin. Nädelchen aus w. A., F. 62—63°, wl. in w. A. *β-Salicylaldoximbenzyläther*, $C_{14}H_{13}NO_2$, gelbl., rechteckige Täfelchen, aus verd. A., F. 99—100°.

Verhalten der Benzaldoxime gegen Phenylcyanat. Das Phenylcyanat war völlig rein u. wurde teils nach (HENTSCHEL, B. **17**. 1284), teils nach KÜHN, LIEBERT (**90**. II. 57) gewonnen. β-Benzaldoxim, in 12—14 Tln. Ä. gel. und bei etwa + 5° mit etwas weniger als 1 Mol. Phenylcyanat in wenig Ä. versetzt, bildet sofort einen Nd. von mkr. quadrat. Täfelchen, F. 74—75°, die Verb. ist nach Zus. u. Mol.-Gew. isomer dem von GOLDSCHMIDT beschriebenen *Carbanilidoisobenzaldoxim* (F. 94°) u. kann leicht in dieses übergeführt werden. So z. B. beim Umkrystallisieren aus Ä., PAe., Bzl., in denen die Verb. in der Kälte nur schwer l. ist, in der Kälte kann es aus der Lsg. unverändert wiedergewonnen werden. Beide Carbanilidoprodd. werden durch übersch. Phenylcyanat nicht verändert, verd. Natronlauge zers., unter Bildung von β-Benzaldoxim, Anilin, Benzonitril und wenig Diphenylharnstoff, und zwar wird aus dem bei 74° schm. Körper hauptsächlich β-Benzaldoxim, aus dem anderen vorwiegend Benzonitril gebildet. Beide Verbb. geben, mit A. oder Bzl. überschichtet, nach Einleiten von HCl das Carbanilidoprod., welches aus Phenylcyanat und α-Benzaldoxim entsteht. Diese Einw. verläuft auffallend langsam, bei + 5° erfogt erst nach 15—20 Minuten Abscheidung. Kalte 5%ige Natronlauge greift die Verb. sehr langsam an, unter Bild. von α-Oxim. Vf. glaubte eine Zeit lang, dafs auch aus α-Oxim ein zweites, bei etwa 75° schm. Carbanilidoprod. entsteht, doch ist dessen Bildung durch Anwesenheit von β-Oxim in α-Oxim verursacht gewesen. Das α-Oxim ist nämlich ebenso unbeständig, wie das β-Oxim und enthält auch nach kurzem Aufbewahren, besonders in der Wärme, stets β-Oxim. Die Verunreinigung kann durch Phenylcyanat in ätherischer Lsg. erkannt werden, da β-Oxim sofort, α-Oxim erst nach längerer Zeit einen Nd. giebt.

Besondere Erwähnung verdient, dafs Gefrierpunkte von Lösungen der β-Carbanilidoprodd. vor und nach Umlagerung aus dem Körper F. 74° in den vom F. 95° bestimmt wurden. Das Gleichbleiben beweist, dafs Spaltungsprodd. nicht auftreten.

Über die Isomerieverhältnisse der Carbanilidoprodd. dürfen zunächst nur Vermutungen gehegt werden. Jedenfalls hält Vf. für möglich, dafs neben vier Äthern auch vier freie Oxime existieren.

I II III I



Wählt man nach HANTZSCH und WERNER, sowie nach GOLDSCHMIDT die Formeln I und III für die Oxime, so sind zunächst nur zwei Carbanilidoprodd. möglich,

und mufs man den Körper F. 74° von II oder IV ableiten, was auch für den Körper F. 85° analoge Konstitution wahrscheinlich macht. Und ferner mufste man für das β-Oxim selbst Formel II oder IV annehmen oder zugeben, dafs Phenylcyanat die gleichen Umlagerungen veranlafst, welche bei der Alkylierung möglich sind.

V. MEYER hat angedeutet, dafs Phenylcyanat und Benzaldoxim sich nach:

$$C_6H_5.CH{<}^{NH\text{———}|}_{O-CO-N-C_6H_5}$$

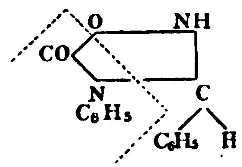
vereinigen könnte. V. beweist in nachfolgender Abhandlung, dafs dies beim β-Benzaldoximbenzyläthyl wirklich so erfolgt.

Eine der obigen Formel ähnliche, nämlich $C_6H_5.CH{<}^{NH-O}_{N(C_6H_5)-CO}$ erklärt sowohl die Umlagerung durch Salzsäure:

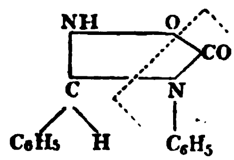
$$C_6H_5-CH{<}^{NH-O}_{N(C_6H_5)--CO} + HCl = C_6H_5-CH(Cl)-NH-O\;/\;HN(C_6H_5)-CO =$$

$$HCl + C_6H_5.CHNO-CO.C_6H_5,$$

als auch die Spaltung durch NaOH. Im Einklang mit geometrischen Anschauungen hätte man:



und



Produkt I, F. 74°. Produkt II, F. 95°.

Das Oxim, welches dem Prod. II zu grunde liegt, dürfte leicht unter Wasserabspaltung in Benzonitril übergehen. (B. **23**. 3319—31. 24/11. [13/11.] 90. Leipzig. OSTWALD's Lab.) WAGNER.

Ernst Beckmann, *Zur Kenntnis der Aldoxime*. VII. Dafs im β-Benzaldoximbenzyläther das Benzyl mit Stickstoff verbunden ist, geht aus der Synthese aus β-Benzhydroxylamin hervor. Intermediär entsteht vielleicht $C_6H_5.C{<}^{OH}_{N}$ $\underset{H}{}$ ${<}^{OH}_{C_7H_7}$ und daraus der Äther durch W.-Abspaltung. Je nachdem man sich diese denkt, kommt dem Äther eine der Formeln:

I: $C_6H_5-C{\equiv}N{<}^{OH}_{C_7H_7}$, II: $C_6H_5-\overset{OH}{C}{=}N-C_7H_7$, III. $C_6H_5-\overset{\overset{O}{\wedge}}{C-N}-C_7H_7$

zu. Für die Anwesenheit von Hydroxyl spricht bisher gar nichts, alle Verss. sprechen für Formel III.

Benzoylchlorid, Acetylchlorid und $POCl_3$ lagern den Äther nur um, was durch HCl in h. Bzllsg. nicht geschieht, das Umlagerungsprod. ist *Benzylbenzamid*, $C_6H_5.CO.NHC_7H_6$, welches auch synthetisch aus Benzylamin und Benzoylchlorid erhalten wurde. Blättchen aus Bzl., F. 105—107. Merkwürdig ist, dafs dieser Körper durch HJ ganz anders gespalten wird, als β-Benzaldoximbenzyläther. Jener giebt Benzyljodid, Benzoësäure und NH_3, dieser weniger Benzoësäure und statt NH_3 Benzylamin.

Phenylcyanat wirkt auf β-Benzaldoximbenzyläther. Das Prod. ist zunächst amorph, wird durch Ä., worin es wenig l., krystallinisch. In A., Bzl., Essigsäure ist es ll., aus h. A. erhält man Nädelchen, F. 122°, die äth. Lsg. wird durch HCl nicht gefällt.

Der Körper ist recht beständig; konz. HCl wirkt beim Kochen nicht ein, bei 140° erfolgt weitergehende Zers.; konz. H_2SO_4 l. ohne Veränderung, HJ bildet Benzyljodid, NH_3, Anilin. Alkohol. Natriumalkoholat bildet ein nach dem Eintragen in W. durch Ä. extrahierbares basisches Prod. $C_{20}H_{18}N_2$, rechtwinkl. Blättchen, F. 99—100°, swl. in W., sll. in Ä., Bzl., PAe., auch dieses Produkt ist sehr beständig, HJ bei 180° liefert NH_3, Anilin, Benzoësäure, konz. HCl, sowie alkoh. NH_3 verändert nicht, so dafs sich ein Ringschlufs annehmen läfst.

Das Carbanilidoprod. selbst wird durch alkoh. NH_3 bei 100 verändert, es entsteht eine feste Substanz, welche sich als Benzylidenanilin erweist, und ein fester Körper $C_{13}H_{11}N$, F. 48°. (B. **23**. 3331—34. 24/11. [13/11.] 90.) Leipzig. Ostwald's Lab.)

Wagner.

Carlo Umberto Zanetti, *Einwirkung des nascierenden Wasserstoffs auf β-Benzilmonoxim.* Das β-Benzilmonoxim verhält sich gegen nascierenden H nicht immer in derselben Weise, sondern verschieden, je nachdem die Lsg. alk. oder sauer ist (vergl. **88**. 247. 404. **89**. I. 465). Verf. hat daher die Einw. von nascierendem H auf diese Verb. aufs neue untersucht, indem er die Methode von Ladenburg (vgl. **89**. II. 494. 585) anwandte. Reduziert man das β-Benzilmonoxim mit Na und mit absol. A., so bildet sich namentlich *Diphenyloxyäthylamin* nach der Gleichung:

$$\begin{array}{c} C_6H_5\text{—C:N.OH} \\ | \\ C_6H_5\text{—C:O} \end{array} + 6H = \begin{array}{c} C_6H_5\text{—CH.NH}_2 \\ | \\ C_6H_5\text{—CH.OH} \end{array}.$$

Aufser diesem Prod. bilden sich nur noch Spuren der Ketonbase $C_6H_5.CO.CH(NH_2).C_6H_5$ und kein Tetramethylaldin. (Gz. **20**. 687—92. 1/11. 90. Bologna. Chem. Lab. d. Univ.)

Sachsse.

Julius Tafel und **Alfred Mauritz**, *Über Phenacylsulfid. Phenacylsulfid* $(C_6H_5.CO.CH_2)_2S$ aus Bromacetophenon u. alkoh. Schwefelnatrium, Prismen aus h. A., F. 77°, swl. in h. W., ll. in h. A u. Eg., in Ä., Chlf., Bzl., l. in k. H_2SO_4 mit gelber Farbe, reduziert Fehling'sche Lsg. ohne Abscheidung von CuS, alkoh. NH_3 bildet Schwefelammon; *Dioxim*, $C_{16}H_{16}N_2O_2S$, wl. in W., Bzl., Lg., ll. in A., Ä., Eg., Nädelchen aus h. Lsgg.; Dihydrazon, $C_{28}H_{26}N_4S$, Nadeln aus h. A., F. 146—147°, ll. in Bzl., Chlf., weniger in h. A. u. in Ä., kl. in W. u. verd. Säuren, l. in konz. H_2SO_4 mit gelbgrüner Farbe. Alkohol. NaOH bildet aus Phenacylbromid einen Körper, der aus mol. Bromid durch Abspaltung von 1 Mol. HBr entsteht. (B. **23**. 3474—75. 8/12. [27/11.] 90. Würzburg. Univ.-Lab.)

Wagner.

A. Michaelis und **R. Herz**, *Über die Thionylamine, eine neue Reihe schwefelhaltiger Verbindungen.* Wie in die Hydrazine (**90**. I. 677) kann das Thionyl auch in die Amidogruppe der Amine eintreten.

Thionylanilin, $C_6H_5N:SO$. 20 g Anilin, in 2 Vol. Bzl. gel., wurden mit 20 g durch Bzl. versetzten Thionylchlorid versetzt, am Rückflufskühler erwärmt, vom Anilinchlorhydrat abfiltriert und destilliert. K. etwa 200°, W. und verd. Säuren zersetzen Alkalilauge rasch nach:

$$CH_5.N:SO + 2\,NaOH = CuH_5.NH_2 + Na_2SO_3.$$

Thionyl p-toluidin, $C_7H_7N:SO$, gelbe Krystalle, F. 7°, K. 224°. (B. **23**. 3480—82. 8/12. [28/11.] 90. Rostock, Univ.-Lab.)

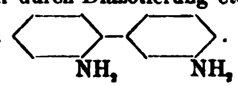
Wagner.

J. Ruhl, *Über Thiophenylhydrazin. Thiophenylhydrazin*, $S(C_6H_4NH.NH_2)_2$, gelbe Blättchen aus h. W., F. 115°, wl. n k., leichter in h. W., ll. in A., wl. in Ä., k.

Bzl., besser in h. Bzl., reduziert FEHLING'sche Lsg. in der Kälte, wird aus Thioanilin in bekannter Weise erhalten. (B. **23**. 3482—83. 8/12. [28/11.] 90. Rostock. Univ.-Lab.) WAGNER.

Robert Hirsch, *Über o-Methylbenzidin.* Zur Darstellung werden 1 Teil Nitrobzl. mit 4 Tln. Nitrotoluol in 5 Tln. A. gel. u. unter Zusatz von NaOH (10 % vom Gewicht der Nitrokörper) mit Zinkstaub in der Wärme reduziert. Der Überschufs von Nitrotoluol ist notwendig, um die Bildung von Benzidin zu vermeiden, dessen Trennung vom Methylbenzidin sehr schwierig ist. Vom Rksprod. wird unter Wasserzusatz der A. abdestilliert, der abgekühlte Rückstand vorsichtig mit HCl versetzt, bis auch das Zinkhydroxyd gel. ist. Sobald ein Probefiltrat durch essigs. Natrium getrübt wird, also Benzidin enthält, wird filtriert und der Rückstand — im wesentlichen Hydrazobenzol u. dessen Homologe — durch Auflösen in verd. w. HCl in Benzidin und dessen Homologe übergeführt, mit $NaCO_3$ gefällt und das Basengemenge getrennt. Die Trennung erfolgt auf Grund verschiedener Löslichkeit in W. bei 20° und bei 100°.

o-Methylbenzidin. Blätter aus W., F. 115°, Diacetat F. 310°, l. in 6 Tln. Eg., Benzylidenverbind., F. 217°, gelbe Blättchen aus A. (B. **23**. 3222—26. 24/11. [10/11.] 90. Kirkheaton Color works Huddersfield.) WAGNER.

E. Nölting und **Paul Werner**, *Zur Kenntnis der Diphenylbasen.* Nur die Di-p-diamidoderivate des Diphenyls liefern durch Diazotierung etc. substantive Baumwollfarbstoffe, nicht aber das Diphenylin 

. Vf. haben dem Diphenylin analoge Verbb. geprüft und fanden:

Aus o-Hydrazotoluol entsteht durch Säuren das dem Diphenylin analoge Ditolylin.

Azobenzol-p-sulfosäure und Di-m-jod-azobenzol gehen bei der Über-führung in Hydrazoverbb. und Umlagerung unter Abspaltung von H_2SO_4, bezw. Jod inBenzidin über. Die Benzidinschwefelsäure von GRIESS ist Benzidinsulfat.

p-Brom-p-Jodbenzol, die Ä. des Phenyl- u. o-Tolylazophenols, des Phenyl- und o-Tolylazophenols, des Phenyl- u. o-Tolylazo-o-kresols, in welchen eine p-Stelle zur Azogruppe frei, die andere aber besetzt ist, lagern sich in dem Diphenylin analoge Diphenylbasen um, welche keine substantiven Azofarbstoffe erzeugen.

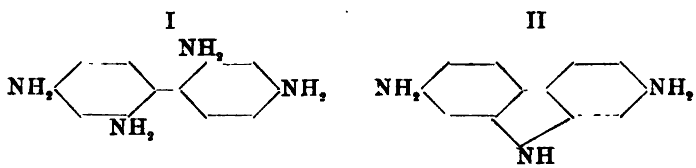
Äther von Oxyazoverbb., in denen beide p-Stellen zur Azogruppe besetzt sind; p-Tolylazophenol, p-Tolylazo-o-kresol lassen sich nicht in Diphenylbasen umlagern.

Die Ä. des Phenyl- und o-Tolylazo-p-kresols, in denen beide p-Stellen frei sind, lagern sich in Analoge des Benzidins aus und liefern substantive Baumwollfarbstoffe.

Ditolylinchlorhydrat, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$, Nadeln, sll. in W., wl. in HCl; die Base ist leicht oxydierbar und nicht näher untersucht, das Chlorhydrat giebt in wss. Lsg. mit Br-Wasser schwaches, schmutziges Grün, welches in Violettrot übergeht (o-Tolidinchlorhydrat reinblau, in Grün übergehend); *p-Jodazobenzol*, $C_{12}H_9JN_2$, gelblich braune Nadeln, F. 105°, nl. in W., l. in A., Ä., Bzl.; *p-Jodhydrazobenzol*, $C_{12}H_{11}JN_2$, Nadeln, F. 105—106°. Die Oxyazobenzole werden durch Schwefelammonium in Aniline und Amidophenole gespalten, die Ä. liefern Hydrazoverbb. *o-Tolyl-azophenol*, $C_{13}H_{12}N_2O$, dunkelrote Tafeln oder orangegelbe Blättchen, F. 102—103°, sll. in A., Ä., Bzl., Alkali, wl. in W. u. Lg.; *o-Tolyl-disazophenol*, $C_{20}H_{18}N_4O$, braune Nadeln aus A.-Chlf., F. 146°, wl. in A. u. verd. Alkali, nl. in W., ll. in Chlf. und alkohol. NaOH; *o-Tolylazo-phenetol*, $C_{15}H_{16}ON_2$, orangefarbene Blättchen aus A., F. 53°, wl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf.; *p-Tolyl-azophenetol*, $C_{15}H_{16}ON_2$, goldgelbe Blätter, F. 121—122°, nl. in W. u. Alkali, wl. in k. A., ll. in sd. A., Chlf; *p-Tolylhydrazophenetol*, $C_{15}H_{18}N_2O$, Nadeln, nl. in W., wl. in k., ll. in sd. A.; *Phenyl-azo-o-kresol*,

$C_{15}H_{16}N_2O$, orangefarbene Nadeln oder Prismen aus A., F. 59°, nl. in W., l. in A., Bzl., Ä.; *Phenylhydrazo-o-kresetol*, Blättchen, F. 76°, *o-Tolylazo-o-kresol*, $C_{14}H_{14}N_2O$, rote Prismen aus A., F. 132°, nl. in W., l. in A., Ä., Bzl.; *o-Tolylhydrazo-o-kresetol*, $C_{16}H_{20}N_2O$, F. 78°, nl. in W., l. in A.; *o-Tolyldisazo-o-kresol*, $C_{21}H_{20}N_4O$, braune Nadeln, F. 148,5°, nl. in W. u. verd. k. Alkali, wl. in A., ll. in Bzl., Chlf. u. Alkohol, NaOH; *o-Tolyldisazo-o-kresetol*, $C_{23}H_{24}N_4O$, goldgelbe Nadeln, F. 102°, ll. in A., nl. in W. u. Alkali, l. in Ä., Bzl., Chlf.; *p-Tolylazo-o-kresol*, $C_{14}H_{14}N_2O$, orangefarbene Krystalle, F. 163°, nl. in Wasser, ll. in Alkali, A., Ä., Chlf.; *p-Tolylazo-o-kresetol*, $C_{16}H_{18}N_2O$, orangegelbe Nadeln, F. 73—74°, nl. in W., ll. in A., Ä. Bzl.; *p-Tolylhydrazo-o-kresetol*, $C_{16}H_{20}N_2O$, Nadeln, F. 87°, nl. in W., ll. in A.; *p-Tolyldisazo-o-kresol*, $C_{21}H_{20}N_4O$, braune Prismen, F. 164,5°, nl. in W., wl. in A. u. wssr. Alkali, ll. in alkohol. Alkali; *p-Tolyldisazo-o-kresetol*, $C_{23}H_{24}N_4O$, gelbe mkr. Nadeln, F. 107—108°, nl. in W. u. Alkali, l. in A., Ä., Bzl., Chlf.; *Phenylazo-p-kresetol*, $C_{15}H_{16}N_2O$, rote Blätter aus A., F. 48°, nl. in W. u. Alkali, l. in A., Ä., Bzl.; *Phenylhydrazo-p-kresetol*, $C_{15}H_{18}N_2O$, Nadeln aus verd. A., F. 105°, nl. in W., l. in A., Bzl.; ***Methyläthoxylbenzidin***, $C_{15}H_{18}N_2O$, Nadeln, F. 107°, wl. in W., ll. in A. u. Ä., weniger in Lg.; *o-Tolylazo-p-kresol*, $C_{14}H_{14}N_2O$, rote Nadeln, F. 98°, nl. in W. u. verd. Alkali, l. in A., Chlf.; *o-Tolylazo-p-kresetol*, $C_{16}H_{18}N_2O$, rote Prismen, F. 82—83°, nl. in W. u. Alkali, l. in A., Ä., Bzl.; *o-Tolylhydrazo-p-kresetol*, $C_{16}H_{20}N_2O$, Blättchen, F. 138°, nl. in W., wl. in k., besser in sd. A.; ***Dimethyläthoxylbenzidin***, $C_{16}H_{20}N_2O$, Nadeln aus verd. A., F. 75°, wl. in W., ll. in A., Ä., Chlf.; *p-Tolyl-azo-p-kresetol*, $C_{16}H_{18}N_2O$, rote Nadeln aus A., F. 171°, wl. in k., l. in sd. A., in Ä. u. Bzl.; *p-Tolylhydrazo-p-kresetol*, $C_{16}H_{20}N_2O$, Nadeln, F. 153°, nl. in W., l. in A., Bzl. (B. **23**. 3252—66. 24/11. [11/11.] 90. Mühlhausen i. E. Chemieschule.) WAGNER.

Ernst Täuber, *Synthese eines Diamidocarbazols aus Benzidin.* Vf. beschrieb (**90**. I. 763) m-Diamidobenzidin, dem er auf Grund der Unmöglichkeit, es in ein Carbazol zu verwandeln, die axiale Formel I giebt:



Jetzt ist ihm die Darst. des Carbazols II gelungen, allerdings erst bei energischerer Einw. von HCl, nämlich nach zehnstündigem Erhitzen mit 6 Tln. 18%iger HCl bei 180—190°.

Diamidocarbazol, $C_{12}H_{11}N_3$, Nadeln aus h. A. Die Base liefert substantive Baumwollfarbstoffe, wie Benzidinsulfon und Diamidodiphenylenoxyd. Vf. macht darauf aufmerksam, daſs sonst m-substituierte Benzidine keine substantiven Baumwollfarbstoffe liefern, u. daſs in diesen drei Verbb. die m-Substituenten eine neue Ringschlieſsung bewirken. Schlieſslich bekämpft er die Bezeichnung der in m-Stelle zu den Amidogruppen substituierten Benzidine als o-Benzidinderivate (nämlich o- zum anderen Phenyl), wie dies in den Patentschriften der Farbenfabriken vormals BAYER & Co. (siehe GRIESS & DUISBERG **89**. II. 927) im Gegensatze zu BEILSTEIN's Handbuch geschieht. (B. **23**. 3266—69. 24/11. [12/11.] 90. Berlin. Laborat. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

A. Zehra, *Über einige Derivate der Benzidin-m-sulfosäure.* Diese Benzidinmonosulfosäure, $\begin{matrix}C_6H_3{}^1(NH_2)^4(SO_3)H\\ C_6H_4.NH_2{}^4\end{matrix}$, ist die von GRIESS & DUISBERG (**89**. II. 927) beschriebene. *Diacetylbenzidin-m-sulfosaures Natrium*, $C_{16}H_{15}N_2O_5Na$, Nadeln aus

h. W.; *m-dinitrodiacetylbenzidin-m-sulfosaures Kalium*, $C_{16}H_{12}N_4O_9SK$, gelbe Nädelchen, l. in k., ll. in h. W.; *m-dinitrobenzidin-m-sulfosaures Kalium*, $C_{12}H_9N_4O_7SK + H_2O$, hellrote Nädelchen, unl. in k. u. h. W.; *m-Diamidobenzidin-m-sulfosäurechlorhydrat*, $C_{12}H_{14}N_4SO_3.2HCl$, Nadeln, wl. in k., ll. in h. W.; Azin aus Krokonsäure u. m-Diamidobenzidin-m-sulfosäure, $C_{27}H_{10}N_4SO_9$, mikrokrystallin, schwarz, swl. in k. u. h. W. (B. **23**. 3459—64. 8/12. [26/11.] 90.) WAGNER.

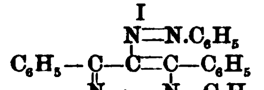
R. de Neufville und **H. v. Pechmann**, *Über das Diphenyltriketon.* (S. vorl. Mitteil. **89**. I. 583.) Aus dem Dibenzoylmethan, $C_6H_5.CO.CH_2.CO.C_6H_5$, gelangt man auf drei Wegen zu dem *Diphenyltriketon*, $C_6H_5.CO.CO.CO.C_6H_5$, (F. 69—70°, K. 247—248° bei 60 mm, 289° bei 175 mm, goldgelbe Nadeln aus Lg., äufserst hygroskopisch, aufser in W. in allen Lösungsmitteln ll.), und zwar: 1. durch Überführung des Dibenzoylmethans (20 g in Chlf.-Lsg.) in *Nitrosodibenzoylmethan*, $C_6H_5.CO.C(NOH).CO.C_6H_5$ (F. 146°, sandiges Pulver aus Chlf. u. Lg.) mittels Amylnitrit (11—12 g) und alkoh. Salzsäure (2 ccm) und Erhitzen des Nitrosokörpers (2 Tle. in 10 Tln. Eg.) mit Natriumnitrit, wonach mit W. das Triketonhydrat (s. u.) ausgefällt wird. 2. durch successive Überführung des Dibenzoylmethans in folgende Körper: a. Dibenzoylbrommethan, $C_6H_5.CO.CHBr.CO.C_6H_5$ (F. 93°, seidenglänzende Nadeln aus h. Chlf. durch Zusatz von Lg.), Bromeinwirkung in Chlf.-Lsg.; Eiswasserkühlung; b. Dibenzoylcarbinolacetat, $C_6H_5.CO.CHO(COCH_3).CO.C_6H_5$ (F. 94°, weifse Nadeln, l. in A. etc., unl. in W. und Lg.), durch Erhitzen der vor. Verb. mit Kaliumacetat und Eg.; c. Dibenzoylbromcarbinolacetat. $C_6H_5.CO.CBr.OCOCH_3.CO.C_6H_5$ (F. 101—102°, weifse Krystalldrusen aus Chlf. durch Lg.-Zusatz), Bromierung wie bei a. Beim Erhitzen dieses Körpers im Vakuum über den F. tritt Zers. in Bromacetyl, $BrCOCH_3$, u. Diphenyltriketon ein. Ausbeute und Qualität des Prod. nach dieser Methode am besten. 3. Durch Einführung von 2 Bromatomen (14,5 g) in Dibenzoylmethan (20 g in Chlf.-Lsg.) und Kochen des Dibenzoyldibrommethans, $C_6H_5.CO.CBr_2.CO.C_6H_5$ (F. 95°, Krystallkuchen aus sd. A.), resp. dessen essigsauren Lsg. mit Kaliumacetat. Prod. ziemlich unrein. — Durch Zusatz von W. zu der alkoh. oder besser Eg-Lsg. des Triketons wird *Diphenyltriketonhydrat*, $C_6H_5.CO.C(OH)_2.CO.C_6H_5$ (F. 90°, farbl., flockige Masse aus verd. A.) gefällt, welches schon über Schwefelsäure sein W. abgiebt und die nämlichen Rkk. wie das Triketon zeigt, so die prachtvoll blaue Färbung bei Zusatz von 1—2 ccm konz. Schwefelsäure zu der Bzl.-Lsg. — Beim Lösen des Triketons in verd. Alkalien (Natronlauge) findet Umwandlung in Phenylbenzoylglykolsäure, $C_6H_5.CO.C(OH)C_6H_5.CO_2H$, statt, welche als β-Ketonsäure Säurespaltung und Ketonspaltung erleidet, so dafs als Spaltungsprod. einerseits Benzoësäure, $C_6H_5.CO_2H$, und Mandelsäure, $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$ (F. 118 °, weifse Blättchen), andererseits Kohlensäure und Benzoïn, $C_6H_5.CO.CH.OH.C_6H_5$ (F. 134°), auftreten. — Durch Einw. von Phenylhydrazin auf das Triketon entstehen folgende drei Körper: 1. *Monohydrazon* (?), $C_{21}H_{16}N_2O_2$, (Fca. 135°, fast farbl. Nadeln mit einem Stich ins Gelbe aus Chlf., Lg., sd. A.), giebt nicht die BÜLOW'sche Rk. mit Fe_2Cl_6 oder $K_2Cr_2O_7$, daher scheinbar kein Phenylhydrazon. 2. *Benzolazotriphenylpyrazol*, I., (F. 156—157°, orangerote Prismen, ll. in Bzl., wl. in A.), aus dem vorigen Körper und aus dem Diphenyltriketon mittels überschüssigem Phenylhydrazin nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CO.CO.CO.C_6H_5 + 2\,C_6H_5N_2H_3 = C_{27}H_{20}N_4 + 3\,H_2O.$$

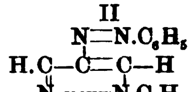
(Erster Nachweis des Übergangs der Hydrazin- in die Azogruppe).

3. Gelbe Nadeln, (F. 223° unl. in k. Bzl.); noch nicht untersucht. — Mit Anilin vereinigt sich das Triketon zu folgenden zwei Verbb.: 1. *Monanil*, $C_6H_5.C(NC_6H_5).C(OH)_2$.

I



II



$CO.C_6H_5$, (F. 99—100°, gelbe Nadeln aus Bzl. u. Lg.). 2. *Dianil*, $C_6H_5.C(NC_6H_5).C(OH)_2.C(NC_6H_5).C_6H_5$, (F. 148°, gelbe Pyramiden aus Bzl.). — Triketon, resp. Nitrosodibenzoylmethan kondensiert sich mit Hydroxylamin zu *Diphenyltrinitrosopropan* $C_6H_5.C(NOH).C(NOH).C(NOH).C_6H_5$, (F. 185—186°, weifses Krystallpulver aus A.). — Schliefslich sei bemerkt, dafs der von PECHMANN u. WEHSARG (**88**. 1527) aus Dinitrosoaceton und Phenylhydrazin erhaltene Körper $C_{15}H_{12}N_4$ in seiner Bildungsweise Analogie zu der des Benzolazotriphenylpyrazols (s. o.) zeigt, und daher derselbe als Benzolazophenylpyrazol, II., aufzufassen ist. (B. **23**. 3375—87. 8/12. [15/11.] 90. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WACHTER.

Thos. M. Morgan, *Extraktion von Indigotin aus käuflichem Indigo.* Feingepulverter und mit ungefähr seinem gleichen Gewichte Zinkstaub vermischter Indigo wird in dünnen, ungefähr zollstarken Schichten in einen Dampfapparat gebracht, der mit einem Rohre zum Eintritt und einem zweiten zum Austritt der Dämpfe versehen ist und aufserdem eine Öffnung zur Einführung einer Lsg. von schwefliger Säure hat. Die Indigomischung wird bedeckt, um das Auftropfen kondensierter Dämpfe zu vermeiden. Dann treibt man durch einen raschen Dampfstrom die Luft aus, und wenn dies geschehen, läfst man nur noch so viel Dampf zutreten, als notwendig, den Wiedereintritt von Luft zu verhindern. Man führt nun die Lsg. der schwefligen Säure ein, wenig auf einmal, und soviel als nötig, um den Dampf in dem Apparate mit SO_2 zu sättigen, solange die Reduktion vor sich geht. Die Rk. zwischen Zink, SO_2 und Indigotin geht rasch von statten und ist in 1—2 Stunden vollendet. Die M. sieht dann schmutziggelb bis grünlichgelb aus und ist, wenn getrocknet, was schnell erfolgt nach der Herausnahme aus dem Apparat, zur schnellen Oxydation nicht geneigt, so dafs sie ohne Veränderung mehrere Tage aufbewahrt werden kann. Aus der Mischung kann das Indigoweifs durch Holzgeist ausgezogen werden. Die Lsg. läfst nach dem Aussetzen an die Luft reines und krystallinisches Indigotin fallen. (JAm. **12**. 302. September 1890.) SACHSSE.

A. Biedermann u. **R. Lepetit**, *Über die Indigosynthese aus Anilidoessigsäure.* Auch diese Vff. haben Indigo durch Schmelzen je eines Moleküles Anilin u. Chloressigsäure mit 3—4 Tln. NaOH erhalten, Ausbeute $9^1/_2$ %. (B. **23**. 3289—91. 24/11. [12/11.] 90. Lodz.) WAGNER.

Karl Heumann, *Neue Synthesen des Indigos und verwandter Farbstoffe.* 2. *Darstellung von Indigo mittels Anthranilsäure.* Bei der (**90**. II. 787) beschriebenen Indigosynthese kann möglicherweise neben der Verb. $C_6H_4<{CO \atop NH}>CH_2$, dem Pseudoindoxyl, auch die zur Indigobild. nicht fähige m- u. p-Verb. entstehen. Ausgeschlossen ist derartiges, wenn man von der o-Amidobenzoësäure (Anthranilsäure) ausgeht. Aus ihr u. Chloressigsäure erhält man die Dicarbonsäure, $C_6H_4<{COOH \atop NH.CH_2.COOH}$, deren Salze bei der Destillation unter Abspaltung von kohlensaurem Salze ein durch Oxydation mittels Luft oder $FeCl_3$ in Indigo übergehendes Prod. liefern. Näher untersucht ist es noch nicht. (B. **23**. 3431—35. 8/12. [24/11.] 90. Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Polyt.) WAGNER.

A. Schtschukaren, *Über den Sättigungsgrad des Rechtsterpens des russischen Terpentinöls.* Die Feststellung des Sättigungsgrades der Terpene ist nicht nur für deren Klassifikation, sondern auch für Aufklärung ihrer Beziehungen zu anderen Gruppen organischen Verbb. und ihrer Konstitution wichtig. Es liefs sich erwarten, dafs die Pinene unter günstigen Verhältnissen mehr als 2 At. Brom binden werden. Thatsächlich hat sie TILDEN als vieratomig erkannt, ohne jedoch mehr als die Menge des aufgenommenen Broms ermittelt zu haben. Vf. untersucht daher neuerdings die Einw. von Brom auf Rechtsterpen. Brom und Terpen wurden in Chlf.-Lsg. ange-

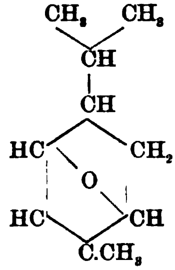
wendet. Im ersten Momente nahm das Terpen nur 2 At. Brom auf; wurde aber Brom in bedeutendem Überschusse angewandt und einige Zeit abgewartet (im Dunkeln), so trat doppelt soviel Brom in die Verb. ein unter Bildung von $C_{10}H_{16}Br_4$, welche Verb. jedoch teilweise HBr abspaltet. (Ž. **22.** I. 290—96. Moskau.) JANEČEK.

A. Schtschukaren, *Versuche über die Reduktion des Terpinhydrates und seiner Derivate.* MONTGOLFIER erhielt beim Behandeln des Dichlorhydrates, $C_{10}H_{16}Cl_2$, mit metallischem Na den KW-stoff. $C_{10}H_{20}$ (K. 170°, D^0_0 0,8179); KW-stoffe der gleichen Zus. erhielten noch BAEYER durch Red. von gewöhnlichem Terpentinöl mit Jodphosphonium, ARMSTRONG durch Dest. von Terpentinöl mit Jod oder durch Behandlung mit Schwefelsäure. Auch ORLOW erhielt durch Red. von linkem französischen Terpentinöl mit HJ zwei Fraktionen der Zus. $C_{10}H_{20}$ vom K. 157—162° und 162—167°. Da aber die Ausbeuten nach allen diesen Methoden zu gering sind, als daſs sie genügendes Ausgangsmaterial für weitere Unterss. liefern könnten, versuchte Vf. auf MARKOWNIKOW's Vorschlag das Dijodhydrat $C_{10}H_{18}J_2$ mit Zn und HCl, sodann mit Zn und Essigsäure zu reduzieren. Der Erfolg war nicht befriedigend. Im ersten Falle wurde ein bei 210° sd. Prod. (Terpentinöl?) erhalten, im zweiten ein KW-stoff. vom K. 165—175°, wahrscheinlich Isoterpen oder ein ihm nahestehender, Br. addierender KW-stoff. Beim Erhitzen von Terpinhydrat mit HJ im zugeschm. Rohre auf 200 bis 210° wurde jedoch ein mit Wasserdampf flüchtiger KW-stoff. $C_{10}H_{20}$ vom K. = 168°—170° (i. D.), D^{15}_{15} 0,797 erhalten, der weder mit Br, noch mit H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur reagiert, auch mit Br bei Ggw. von $AlBr_3$ kein krystallisiertes Prod. giebt, somit mit dem von BERKENHEIM durch Red. von Menthol erhaltenen KW-stoff. gleicher Eigenschaften, möglicher Weise auch mit dem KW-stoff. MONTGOLFIER's identisch zu sein scheint. (Ž. **22.** I. 296—298.) JANEČEK.

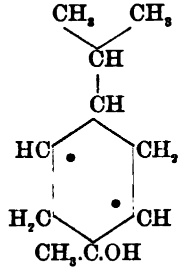
O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* (15. Abhandlung.) I. *Über Pinol* (Verf.); II. *Über Fenchol, eine neue, mit Campher isomere Verbindung* (Verf. u. F. HARTMANN). Das vom Verf. u. ALEX. OTTO (**89.** II. 976) charakterisierte Pinol, das erste bei Einw. von Oxydationsstufen des Stickstoffs auf Terpentinöl entstehende Oxydationsprod., ist eine ungesättigte Verb. Es addiert Halogen und Halogenwasserstoffsäure. Durch Austausch von Brom gegen Hydroxyl entsteht aus dem Pinoldibromid, $C_{10}H_{16}OBr_2$ (F. 94°) das *Pinolglykol*, $C_{10}H_{16}O(OH)_2$, (F. 125°, Nadeln aus der Chlf.-Lsg. durch Zusatz von PÄ, derbe Krystalle aus W.), welche Verb. entweder durch direkte Einw. von Silberoxyd auf das Dibromid (in W.) oder durch Kochen von *Pinolglykoldiacetat*, $C_{10}H_{16}O(C_2H_3O_2)_2$, (F. 97—98°, Nadeln aus W.; aus dem Dibromid und Silberacetat) mit W. und etwas Schwefelsäure gewonnen wird. Auch in dem Additionsprod. des Pinols mit Bromwasserstoff läſst sich mittels Alkali nach der Gleichung: $C_{10}H_{16}O.BrH + H_2O = C_{10}H_{16}OHOH +$ HBr, Brom gegen Hydroxyl austauschen, wobei *Pinolhydrat*, $C_{10}H_{16}O.HOH$ (F. 131°, Plättchen der Nadeln, l. in A., W.), entsteht. Das Pinolhydrat, seinem Verhalten nach ein einatomiger Alkohol, erwies sich als identisch mit dem von SOBRERO (A. **80.** 106) aus Terpentinöl in Berührung mit Sauerstoff im direkten Sonnenlichte erhaltenen Prod., so daſs die Richtigkeit der früheren Annahme über die nahe Beziehung des Pinols zum Terpentinöl bestätigt ist. Der SOBRERO'sche Körper geht beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in Pinol über (ARMSTRONG). Pinol liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat glatt *Terebinsäure*, $C_7H_{10}O_4$ (F. 175—176°); Pinolhydrat wird ebenso glatt mittels Kaliumpermanganat zu *Terpenylsäure*, $C_8H_{12}O_4 + H_2O$, (F. 57° resp. krystallwasserfrei F. 90°), oxydiert, so daſs hierdurch die Resultate FITTIG's bezüglich der Oxydationsprodd. des Pinens ergänzt werden. FITTIG erhielt bei der Oxydation von Terpentinöl stets ein Gemenge von Terebinsäure und Terpenylsäure, deren Entstehung vielleicht die Bildung von Pinol und Pinolhydrat vorausgeht. Nach den Ergebnissen der Oxydation wird die frühere Annahme einer diagonalen

Stellung des Sauerstoffatoms im Pinol I zweifelhaft, während die angenommene Verknüpfung der zehn Kohlenstoffatome die Beobachtungen erklärt. Dem Pinolhydrat II und der Terpenylsäure III werden folgende Formeln zugeschrieben, wobei von der Bindung des einen Sauerstoffatomes im Pinolhydrat abgesehen wird:

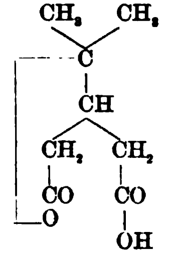
I



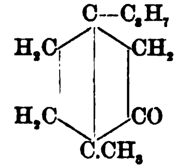
II



III



IV



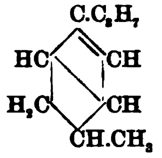
Aus Pinoldibromid läfst sich reines Pinol, $C_{10}H_{16}O$ (K. 183—184°) durch Erwärmen der Bzl.-Lsg. mit Natrium gewinnen. — Ad. II. *Über Fenchol:* In der zwischen 190—200° sd. Fraktion des Fenchelöls fanden Verf. u. HARTMANN das dem Campher isomere *Fenchol*, $C_{10}H_{16}O$, (K. 190—193$_0$; D. 23° 0,934; nach Campher riechende Fl.). Dasselbe liefert a. mit Brom ein loses hochrotes Additionsprod., b. mit Hydroxylamin das *Fencholoxim*, $C_{10}H_{16}NOH$ (F. 148—149°, monosymmetrische, farblose, säulenförmige Krystalle aus Eg., Nadeln aus A., verschieden von dem von MUTHMANN gemessenen Rechts- und Linkscampheroxim). Das Oxim giebt mit HCl das *Fencholoximchlorhydrat*, $C_{10}H_{16}NOH.HCl$ (F. 118—119°), und ferner beim Erwärmen der Lsg. in verd. Schwefelsäure oder Salzsäure das *Anhydrid*, $C_{10}H_{15}N$ (K. 217—219°, Öl). Analog dem Verhalten des Campheroximanhydrids erhält man beim Kochen des Fencholoximanhydrids (K. 217—219°) mit alkoh. Kali *Isofencholoxim*, $C_{10}H_{17}NO$ (F. 113—114° gelbl. Blättchen aus A.), und *Fencholensäure*, $C_{10}H_{16}O_2$ (K. 257—260°, fast farbl. Fl., l. in Ä.). Einerseits weichen die Verbb. aus Fenchol in den physikalischen Eigenschaften von denen des Camphers nicht unerheblich ab, andererseits verhalten sich Fenchol und Campher so ähnlich, dafs der Gedanke nahe liegt, dafs sich das Fenchol von dem Campher nur durch die relative Stellung des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms unterscheidet. Bemerkt sei noch, dafs das allgemeine Verhalten des Camphers am besten durch die BREDT'sche Formel (IV.) Ausdruck findet. Die Unters. wird fortgesetzt. (A. **259**. 309—31. 6/9. [19/8.] 90. Göttingen. Chem. Univ.-Lab.)

WACHTER.

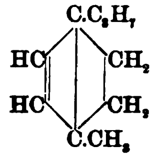
J. E. Marsh u. **R. Stockdale**, *Die Darstellung von Campher aus Terpentin.* Borneol wurde aus australischem, rechtsdrehendem Terpentin, K. 158—159°, $D^{9.5}_{15/5}$. 0,8705, $[\alpha]_D$ + 11,3° bei 9,5° nach zwei Methoden erhalten. Bei beiden wurde zuerst das feste Hydrochlorid des Terpentins dargestellt, dessen Drehungsvermögen in alkoh. Lsg. zu + 4,8° bestimmt wurde. Dieses wurde nach der ersten Methode über mäfsig warmem Natronkalk destilliert und dadurch in Campher verwandelt, welches ohne weitere Reinigung durch Schütteln mit konz. HCl in sein Hydrochlorid verwandelt wurde. Dasselbe wurde abfiltriert, getrocknet u. 3 Stdn. mit Natriumacetat u. Eg. auf 200° erhitzt. Das dabei entstehende Acetat des Borneols wurde abgehoben und destilliert u. darauf mit alkoh. Kali verseift. Das gereinigte Destillationsprod. hatte F. 200° u. eine der Formel $C_{10}H_{18}O$ entsprechende Zus. u. ist Borneol. Der zweite Weg zu dessen Darst. besteht darin, das Terpenhydrochlorid mit Kaliumacetat u. Eg. in geschlossenen Röhren auf 250° zu erhitzen und das Reaktionsprod., eine Fl. von hohem K., zu verseifen.

Gegen die von WALLACH für Pinen I, Campher II u. Camphen III aufgestellten Formeln machen die Vff. geltend:

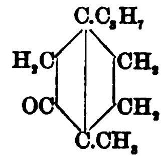
I



II



III



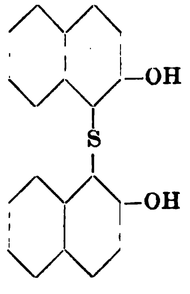
dafs die Bindung in der 1,4-Stellung durch nichts bewiesen sei, u. dafs, wenn eine Analogie mit Anthracen bestände, das Pinen wie dieses bei der Oxydation ein Chinon geben müfste. Der Bindungswechsel beim Übergang vom Pinen zum Camphen ist durch nichts bewiesen. Wenn ferner an einem Körper, welcher ein unsymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt, eine einfache Substitution oder eine Veränderung der Seitengruppen durch Oxydation erfolgt, so darf die optische Aktivität dadurch nicht aufgehoben werden, während doch die aus dem aktiven Pinen erhaltene Camphersäure inaktiv ist. Fafst man ferner Campher u. Camphen als ungesättigte Hexamethylenderivate auf, so dürfen sie nach der Theorie nicht optisch aktiv sein. (JCh. **57**. 961 bis 965. Oxford. Univ.-Lab.) BODLÄNDER.

G. Oddo und C. Barabini, *Isoamylnaphtalin.* Die Verb. wurde durch Einw. von *β*-Bromnaphtalin auf Isoamylbromid und Natrium in äth. Lsg. dargestellt. In der Kälte findet keine Rk. statt. Nach 6-stündigem Erwärmen am Rückflufskühler und Erkalten wurde filtriert, der Ä. verjagt und destilliert. Der gröfste Teil ging bei 285—295° über, der Rückstand im Kolben wurde nach Abkühlung fest und bestand aus *ββ*-Dinaphtyl. Das bei 285—295 Übergehende wurde über Na noch mehrmals dest., wobei eine bei 289—292° sd. farblose Fl. erhalten wurde, deren Analyse $C_{15}H_{18}$ ergab. Setzt man zu einer in der Kälte gesättigten alkoh. Lsg. von Pikrinsäure eine alkoh. Lsg. von Isoamylnaphtalin, so scheidet sich weder in der Kälte noch in der Wärme das Pikrat ab, welches in A. sll. ist. Beim Eindampfen der Lsg. krystallisiert die Substanz, welche, aus einem Gemisch von A. und Ligroin umkrystallisiert, feine, gelbe, bei 108—110° schm. Nadeln bildet. In allen Eigenschaften entsprach das von den Vff. erhaltene Isoamylnaphtalin der von ROUX beschriebenen Verb. (Gz. **20** 719—20. Palermo. Chem. Inst. d. Univ.) SACHSSE.

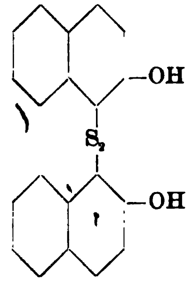
R. Wegscheider, *Zur Kenntnis der Dinaphtyle.* Vf. beschreibt die Pikrate des *α*- u. *β*-Dinaphtyls, $C_{20}H_{14} + C_6H_2(NO_2)_3OH$, goldgelbe Nadeln, F. 155—156°, und des i-Dinaphtyls, $C_{20}H_{14} + 2C_6H_2(NO_2)_3OH$, orangefarbene, mikroskopische Prismen, F. 184°. Die erste Verb. entsteht in alkoh. Lsg. der Komponenten, die zweite in Benzollsg. Den Kohlenwasserstoff, den BISCHOFF (**90**. II. 244) aus Chlormethyl und Naphtalin mit $AlCl_3$ erhielt, betrachtet Vf. als i-Dinaphtyl. (B. **23**. 3199—3201. 24/11. [5/11.] 90. Wien. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

Stanislas Onufrowicz, *Über Sulfide des β-Naphtols. β-Naphtolmonosulfid* I. (F. 213°, weifse Nadeln aus h. A., verwandeln sich in Prismen), wird erhalten: a. durch Einw. von Schwefel auf *β*-Naphtol bei Ggw. von Bleioxyd (**89**. I. 160); b. durch Einw. von zweifach Chlorschwefel auf *β*-Naphtol; c. durch Einw. von einfach Chlorschwefel auf *β*-Naphtol in Bzl.- oder CS_2-Lsg. neben wenig *β*-Naphtoldisulfid. — *β-Naphtoldisulfid* II. (F. 169°, schwefelgelbe Nadeln aus warmem A.), wird gewonnen: durch mehrstündiges Erhitzen (175—180°) von *β*-Naphtol mit Schwefel; b. durch Einw. von einfach Bromschwefel auf *β*-Naphtol in Bzl.-Lsg. neben geringeren Mengen Monosulfid (Ausbeute aus 50 g *β*-Naphtol, 30 g Mono- u. 8 g Disulfid).

I.



II.



Rkk. u. Derivate des *β-Naphtolmonosulfids*: 1. *Natriumderiv.* $S(C_{10}H_6ONa)_2 + 6H_2O$ (farbl. Nadeln, l. in W., Rk. stark alkal.), giebt mit Barium-, Calcium- etc. Salzlsgg. Ndd. 2. *Diäthyläther*, $S(C_{10}H_6.OC_2H_5)_2$ (F. 189°, weifse, wachsglänzende Nadeln aus sd. Bzl.), mittels Jodäthyl u. Ätzkali; 3. Mit Cuprochlorür oder Silberchlorür erhitzt, resultiert aus dem Sulfid: β-Naphtol; dasselbe Prod. entsteht neben β-Naphtylamin beim Erhitzen mit Ammoniak. 4. Mittels Quecksilberoxyd oder ammoniakal. Silbernitrat findet Oxydation des Sulfids (h. alkoh. Lsg.) zu einer indifferenten Substanz, $C_{20}H_{12}SO_2$ (F. 164°, rubinrote Blättchen, l. in sd. A., Bzl.) statt, welche sich infolge Reduktionsfähigkeit zu β-Naphtolmonosulfid als Superoxyd oder chinonartiger Körper, $S(C_{10}H_6)_2O_2$, kennzeichnet. 5. Verdünnte, warme Salpetersäure (D. 1,18, grofser Überschufs), oxydiert das Sulfid zu Phtalsäure. 6. Bei Nitrierung obigen Diäthyläthers (F. 189°) mit rauchender Salpetersäure entstehen je nach der Temperatur verschiedene Prodd.: a. bei Eiskochsalzkühlung zwei isomere *Diäthyläther* des *Dinitro-β-monosulfids*, $S[C_{10}H_5(NO_2).OC_2H_5]_2$ goldgelbe, schwach orangestichige Nadeln (F. 235°, fast unl. in Ä., wl. in h. A.), resp. hellgelbe Nadeln (F. 202°, ll. in heifsem A.); b. bei blofser Eiskühlung: Dinitro-β-naphtoläthyl, $C_{10}H_5(NO_2)_2OC_2H_5$ (F. 215°, seidenglzd., hellgelbe Nadeln, l. in warmem A., Bzl.), neben Schwefelsäure. 7. Letzteres Dinitro-β-naphtoläthyl liefert: a. beim Erhitzen (220—225°, 10 Stdn.) mit konz. alkoholischen Ammoniak Dinitroamidonaphtalin, $C_{10}H_5(NO_2)_2.NH_2$ (Z. ca. 235—250°, gelbe Nadeln, Substituentenstellung mutmafslich $NH_2 : NO_2 : NO_2 = 2 : 5 : 8$, l. in sd. Toluol); b. bei der Oxydation (160—170°, 6 Stdn.) mit Salpetersäure (D. 1,18) Dinitrophtalsäure, $C_8H_4N_2O_8$ (F. 200°, farbl. Nadeln aus Ä.-PÄ.), identisch mit der Säure der Konstitution $CO_2H : CO_2H : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 6$ (V. Merz u. W. Weith), u. kommt demnach dem neuen Dinitro-β-naphtol die Formel $C_{10}H_5(OH)^2(NO_2)^5(NO_2)^8$ zu. — Rkk. u. Derivate des *β-Naphtoldisulfids*: 1. *Diäthyläther*, $S_2(C_{10}H_6.OC_2H_5)_2$ (F. 158,5°, grauliche Nädelchen aus h. A.); 2. *Diacetat*, $S_2(C_{10}H_6.OC_2H_3O)_2$ (F. 140°, gelbl., krystallin., ll. in h. Ä., A., Bzl., Eg.); 2. *Dibenzoat*, $S_2(C_{10}H_6.OC_7H_5O)_2$ (F. 187°, grünl. Krystallkörner oder Prismen bis Täfelchen, sehr wl. in Ä., A., l. in h. Bzl.). 3. Das Disulfid liefert beim Erhitzen (F. 230—240°, 4—5 Stdn.) mit Kupferpulver, gleich dem Monosulfid, *β-Dinaphtol* (F. 212°, farbl. Nadeln), aus dessen Umwandlung in α-Dinaphtyl mittels Zinkstaub, und Dinaphtylenoxyd mittels Chlorzink sich obige Strukturformeln I u. II für das Mono-, resp. Disulfid ergeben. — α-Naphtol (Bzl.-Lsg) u. einfach Chlorschwefel erzeugen *α-Naphtoltrisulfid*, $S_3(C_{10}H_6OH)_2$ (Z. 190—220°, hellgelb, amorph), welches mit Chlorbenzoyl das *Dibenzoat*, $S_3(C_{10}H_6OC_7H_5O)_2$ [F. 161° (194°), hellgraues Pulver, ll. in h. Bzl. u. Chlf.)] giebt. — Aus Benzol entsteht bei Ggw. von etwas Jod mit einfach Chlorschwefel bei 100—125° ein *Diphenylhexasulfid*, $(C_6H_5)_2S_6$ (gelb, amorph, sehr wl. in sd. Xylol, sonst fast unl.). (B. **23**. 3355—73. 8/12. [7/11.] 90. Zürich. Lab. d. Prof. V. Merz.) Wachter.

Adolph Claus u. **H. Tersteegen**, *Die Methylketone des Naphtalins*. Vff. bringen eine vorläufige Mitteilung über ihre Unterss. über Naphtylmethylketone. Wenn man die Acetylierung des Naphtalins in der früher (B. **19**. 3180) von Claus und Feist beschriebenen Weise vornimmt, dann erhält man als Hauptprod. vorwiegend *α-Naphtylmethylketon*. In reinem Zustande erstarrt diese α-Verb., entgegen früheren Angaben, beim Abkühlen auf 0° nicht und ist ein fast farbloses Öl, welches bei 296—298° sd. Die damals von Feist nach längerem Abkühlen aus dem flüssigen Keton erhaltenen

Krystalle bestehen aus der zweiten Acetylverb. des Naphtalins, dem *β-Naphtylmethylketon*. Man erhält diese Verb. als vorwiegendes Prod. der Rk., wenn man dieselbe unter Ausschluſs von Wärme und von direktem Sonnenlichte vor sich gehen läſst u. einen Überschuſs von Acetylchlorid anwendet. Von dem gleichzeitig gebildeten *α*-Naphtylderivat befreit man das *β*-Naphtylketon durch Krystallisation und Abpressen. In k. W. ist das *β*-Naphtylmethylketon fast unl., l. sich aber in A., Ä. und Chlf. leicht auf. Die Krystalle schm. bei 51,5—52° (unkorr.) u. sd. bei 301—303°. Das *β-Naphtylmethylketoxim* bildet farblose Krystalle, die bei 145° schm., seine Acetylverb. schm. bei 134°. Das *β-Naphtylmethylketophenylhydrazid* bildet Krystalle, welche bei 171° schm. Durch Oxydation mit verd. Permanganatlsg. wird das *β*-Naphtylmethylketon zu der entsprechenden Ketoncarbonsäure, der *β-Naphtylglyoxylsäure* oxydiert. Die *β-Naphtoylameisensäure* bildet zunächst ein grünlichgelbes Öl, welches nach einiger Zeit zu einer gelblichen M. erstarrt, die bei ungefähr 75° schm. Die Säure ist in W. ll., erleidet aber schon beim Kochen der Lsg. Zers. Die Salze krystallisieren gut. Durch Reduktion mit Na-Amalgam entsteht die *β-Naphtyloxyessigsäure*, die in Nadeln krystallisiert, F. 176°, sublimierbar, in k. W. wl. Die *β-Naphtylessigsäure* kann aus den beiden letzten Säuren durch Reduktion mit Jodwasserstoff erhalten werden. Sie bildet glänzende, silberweiſse Blättchen, welche bei 142° schm. Dieselbe Säure wurde auch aus dem Amid erhalten, das nach der Methode von WILLGERODT aus dem Keton durch Erhitzen mit Schwefelammonium dargestellt war. Dieses Amid krystallisiert in schneeweiſsen Blättchen, die bei 200° schmelzen. (Jpr. [2.] **42**. 517—19. 7/11. 90.) SACHSSE.

G. Krämer, A. Spilker u. **P. Eberhardt**, *Über die Styrolverbindungen der Benzolkohlenwasserstoffe und ihr Übergang in Anthracen und methylierte Anthracene.* (2. Teil, vgl. **90**. II. 1009). Für die Verss. wurde Styrol aus synthetischer, roher Zimmtsäure durch langsame Dest., für 1 kg Säure 4 St., gewonnen, Ausbeute 360 g rohes, 320 g — also 45,5% des berechneten, reines, im Vakuum rektifiziertes Styrol.

Statt als *α-γ-* Propanderivate lassen sich die Kondensationsprodd. des Styrols mit Kohlenwasserstoffen auch als *α-β*-Verbb. nach:

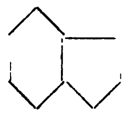
$$C_6H_5.CH_2:CH_2 + H_2SO_4 + CH_3.C_6H_4.CH_3 = C_6H_4.CH(CH_3).CH_2.C_6H_4.CH_3$$

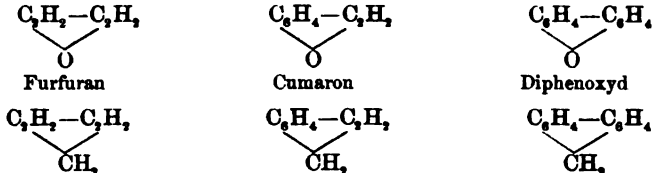
entstanden betrachten.

m-Xylolstyrol-α-β-phenyl-m-toluylpropan, $C_6H_5.CH(CH_3).CH_2.C_6H_4.CH_3$, Öl, K. 311—312° (c.), nl. in W., mischbar mit A., Ä., Bzl., Pe-Bzn., D_{15}. 0,987, wird beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in Methylanthracen verwandelt; *p-Xylolstyrol-(α-β-phenyl-p-toluylpropan)*, $C_{16}H_{18}$ (K. 302—303° (c.); *o-Xylolstyrol (α-β-Phenyl-o-toluylpropan)*, $C_{16}H_{18}$ (K. 302—303°) (c.); *Pseudocumolstyrol(α-β-Phenylxylylpropan)*, $C_6H_5.CH(CH_3).CH_2.C_6H_3(CH_3)_2$ (K. 324°) (c.), daraus entsteht *Dimethylanthracen*, $C_{16}H_{14}$, F. 235° (c.) (unkorr. 298° ?); *Toluolstyrol(α-β-Diphenylpropan)* (K. 291—293°) (c.); Anthracen wird nicht daraus gewonnen, weil es bei der Entstehungstemperatur zerfällt.

Benzol reagiert nicht, eine Seitenkette im Kohlenwasserstoff ist also notwendig. (B. **23**. 3269—76. 24/11. [15/11.] 90. ERKNER.) WAGNER.

G. Krämer u. **A. Spilker**, *Über das Inden und Styrol im Steinkohlenteer.* Vff. isolierten aus der Fraktion 176—182° des Rohbenzols einen Kohlenwasserstoff C_9H_8, u. nennen ihn Inden. Die Abscheidung erfolgt analog der des Cumarons (DRP. 53792) mit Pikrinsäure, Öl, K_{755}. 179,5—180,5° (c.), D_{15}. 1,040, konz. H_2SO_4 führt Inden in ein nicht unzers. destillierendes Harz über, konz. HNO_3 liefert Phtalsäure, ebenso das *Dibromid*, $C_9H_8Br_2$, Prismen aus Chlf., ll. mit Ausnahme von Pe-Bzn. u. W., welches mit W. *Indenoxylbromid*, C_9H_9BrO, liefert, Nadeln aus W. oder verd. A., F. 130—131°. Inden wird durch Na u. A. leicht reduziert, es entsteht *Hydrinden*, C_9H_{10}, fl., K_{762}. 176—176,5°, D_{15}. 0,957°.

Die Konstitution des Indens wird durch  ausgedrückt, dasselbe entspricht dem Cumaron in folgenden Reihen:



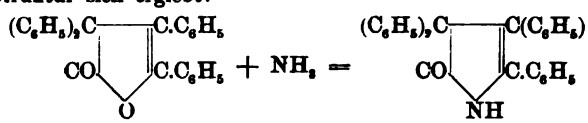
Furfuran — Cumaron — Diphenoxyd

? — Inden — Fluoren.

(B. **24**. 3276—83. 24/11. [10/11.] 90. ERKNER.) WAGNER.

G. H. Wadsworth, *Kondensation von Acetonphenanthrenchinon.* Durch die Einw. einer Mischung von konz. H_2SO_4 mit absolutem A. werden 2 Mol. Acetonphenanthrenchinon, $C_{17}H_{14}O_3$, 3 Mol. W. entzogen, und es entsteht die aus Bzl. in kleinen Nadeln vom F. 238° krystallisierende Verb. $C_{34}H_{22}O_3$. (LChS. [6/11.* 90]; ChN. **62**. 258.) BODLÄNDER.

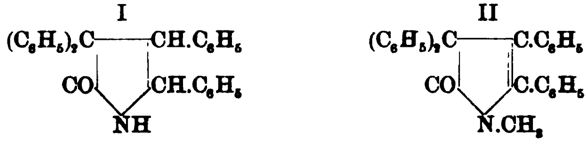
Felix Klingemann u. **W. F. Laycock**, *Wirkung von Ammoniak und Methylamin auf die Oxylepidene.* Die von JAPP u. KLINGEMANN (**90**. I. 90) festgestellte Analogie zwischen den Rkk. des αβ-Dibenzoylcinnamens und denen des Dibenzoylstilbens (Zinins „nadelförmiges Oxylepiden") besteht auch in dem Verhalten dieser Verbb. gegen NH_3 u. Amine. Wird Dibenzoylstilben mit alkoh. NH_3 auf 200° erwärmt, so wird es in ein Gemenge zweier Isomeren der Formel $C_{18}H_{21}NO$ verwandelt; die eine, *Dibenzoylstilbenimid*, F. 180—182°, entspricht dem Dibenzoylcinnamenimid, die andere, *Tetraphenylpyrrholon*, krystallisiert in kleinen gelben, quadratischen Tafeln vom F. 206—207° u. entspricht dem Triphenylpyrrholon. Die erstere geht bei Erhitzung auf 310° in die letztere über. Diese entsteht auch durch Erhitzung von Tetraphenylcrotolakton mit alkoh. NH_3 auf 200°, woraus die in folgender Gleichung angegebene Struktur sich ergiebt:



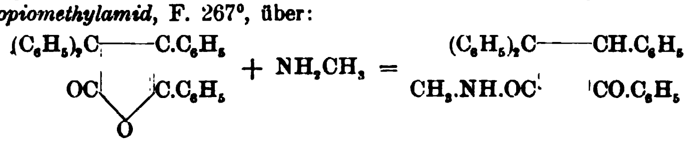
Tetraphenylcrotolacton — Tetraphenylpyrrholon

Durch nascierenden Wasserstoff wird Tetraphenylpyrrholon in *Tetraphenylpyrrholidon* (Formel I), vom F. 237° verwandelt. Wird Dibenzoylstilben mit einer alkoh. Lsg. von *Methylamin* bei 200° erwärmt, so geht es unter Abspaltung von W. in das bei 161° schm. *Methyltetraphenylpyrrholon* (Formel II) über. Andererseits vereinigt

I — II



sich Tetraphenylcrotolacton mit Methylamin bei 150° direkt u. geht in *Benzoyltriphenylpropiomethylamid*, F. 267°, über:



und aus dem letzteren Körper entsteht bei Dest. unter vermindertem Druck unter Wasserabspaltung Methyltetraphenylpyrrholon, welches von dem aus Dibenzoylstilben erhaltenen Körper sich durch die Krystallform u. den niedrigeren F., 158°, unterscheidet. Die Vff. schreiben diese Unterschiede nicht der Isomerie, sondern der Dimorphie zu. (LChS. [6/11.* 90]; ChN. **62**. 258.) BODLÄNDER.

E. Rist, *Über das sogenannte Metatoluchinaldin.* Ob das aus m-Toluidin und Paraldehyd entstehende m-Toluchinaldin ein wahres m-Derivat oder eine ana-Verb. ist, war bisher zweifelhaft. Vf. hat nun die daraus durch Oxydation entstehende Chinaldincarbonsäure (**90**. II. 444) mit der aus m-Nitrochinaldin durch Reduktion u. Behandeln nach SANDMEYER erhaltenen verglichen und identisch mit ihr gefunden. Sonach ist, da dieselbe Säure aus m-Amidobenzoësäure u. Paraldehyd entsteht, bewiesen, daſs nach DÖBNER und MILLER's Synthese aus m-Toluidin und m-Amidobenzoësäure kein ana-Derivat entsteht, während nach SKRAUP's Verfahren aus m-Amidobenzoësäure fast ausschlieſslich die ana-Verb., aus m-Toluidin neben vorwiegender m-Verb. auch ana-Verb. gebildet wird.

m-Chinaldinbenzcarbonsäure, $C_{11}H_8NO_2Ag$, mikrosk. Krystalle aus heiſsem W., $4(C_{11}H_9NO_2HCl) + PtCl_4$, rötlich-gelbe, monokline Prismen, ll. in h. W., m-Chinaldinbenzonitril, $C_{11}H_8N_2$, Nadeln aus h. W., F. 104°. (B. **23**. 3483—87. 8/12. [28/11.] 90. München. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

B. Richard, *Konstitution der sogenannten β-Chinaldinsulfosäure.* Durch Sulfonierung von Chinaldin entstehen drei Sulfosäuren, von denen zwei als o-, bezw. p-Säure erkannt sind. Die dritte — die β-Säure — wurde in das zugehörige Carbonsäurenitril übergeführt, und dies war identisch mit dem m-Chinaldinbenzcarbonsäurenitril (vgl. RIST, vorst. Ref.). Die β-Chinaldinsulfosäure ist daher m-Chinaldinsulfosäure, u. das *β-Oxychinaldin* ist m-Oxychinaldin, vorausgesetzt, daſs bei der Schmelze mit KHO keine Umlagerung erfolgt ist. (B. **23**. 3488—90. 8/12. [28/11.] 90. München. Lab. d. techn. Hochschule.) WAGNER.

Hugo Eckenroth und **A. Donner**, *Über p-Chloracettoluid und m-p-Nitrochloracettoluid.* Erhitzt man p-Toluidin mit 2 Mol. Chloressigsäure 2 Stdn. lang auf 80—90°, so erhält man *p-Chloracettoluid.* p-Chloracettoluid wurde in die mehrfache Menge HNO_3 (D. 1,4) eingetragen. Man läſst unter öfterem Umschwenken $1^1/_2$ Stde. stehen, erst tritt Lsg. ein, dann scheiden sich gelbe Nadeln ab, F. 122°, wl. in k. W., besser in h. W., l. in A. u. Ä., welche nach der Analyse ein Mononitroprod. sind, u. zwar *m-p-Nitrochloracettoluid*, $C_6H_4(CH_3)^1(NO_2)^3(NH.CO.CH_2Cl)^4$, weil beim Spalten m-p-Nitrotoluidin entsteht. (B. **23**. 3287—89. 24/14. [11/11.] 90. Ludwigshafen. ECKENROTH's Lab.) WAGNER.

A. W. von Hofmann, *Zur Geschichte der Äthylenbasen. Über die Eigenschaften des Diäthylendiamins.* Vf. beschreibt die Eigenschaften des Diäthylendiamins, welches er zufällig in gröſserer Menge bei Einw. von Ammoniak auf Äthylenchlorid erhalten hat. Die Base schm. bei 104°, sd. bei 145—146°, ist zerflieſslich, all. in W., l. in A., unl. in Ä., doch fällt Ä. die alkoh. Lsg. nicht. Identisch mit Diäthylendiamin ist die Base, welche SCHERING als *Piperazidin* (richtiger *Piperazin*), früher als *Spermin* in den Handel bringt. Zur Identifizierung wurde die Benzoylverb., $(C_2H_4)_2(C_7H_5O)_2N_2$, Rhomben aus A., F. 191°, mit Benzoylchlorid u. NaOH dargestellt. Das eigentliche *Spermin (Äthylenimin)* scheint vom Diäthylendiamin verschieden zu sein. (B. **23**. 3297—3303. 24/11. [10/11.] 90. Berlin I. Univ.-Lab.) WAGNER.

Ferd. W. Rothschild, *Über einige Harnstoffderivate der Amidozimmtsäure.* In üblicher Weise wurden folgende Zimmtsäureabkömmlinge dargestellt. *o-Uramidozimmtsäure*, $NH_2.CO.NH.C_6H_4.CH:CH.COOH$, hellgelbe. mikr. Nadeln, *o-Rhodanamidozimmtsäure*, $CNSH.NH_2.C_6H_4.CH:CH.COOH$, Prismen, aus h. W., F. 152° u.

Zers., ll. in A. u. h. W., *o-Thiouramidozimmtsäure*, $NH_2.CS.NH.C_6H_4.CH:CH.COOH$, F. 236—239°, schmeckt bitter, *o-Allylthiouramidozimmtsäure*, $C_3H_5.NH.CS.NH.C_6H_4.CH:CH.COOH$, Nadeln aus verd. Eg., F. 204—205°, wl. in A., *o-Phenylthiouramidozimmtsäure*, $C_6H_5.NH.CS.NH.C_6H_4.CH:CH.COOH$, Krystalle aus Eg., F. 235—237° u. Zers., *m-Rhodanamidozimmtsäure*, $C_{10}H_{10}N_2O_2S$, F. 148—149°, l. in h. W. u. Eg., ll. in A., *p-Rhodanamidozimmtsäure*, $C_{10}H_{10}N_2SO_2$, Nadeln, bei 272° noch nicht geschm., ll. in h. W., die Verb. konnte durch Lösen in W., Verdampfen und mehrstündiges Erwärmen des Rückstandes auf 100° in die *p-Thiouramidozimmtsäure* verwandelt werden, $C_{10}H_{10}N_2O_2S$, unl. in W. Erhitzt man o-Amidozimmtsäure mit CS_2, so erhält man nicht den erwarteten Dicarbonstyrylthioharnstoff, sondern *o-Carbonstyryldithiocarbaminsäure*, $SH.CS.NH.C_6H_4.CH:CH.COOH$, mikr. Prismen, F. 185—187°. (B. **23**. 3341—46. 24/11. [13/11.] 90. Berlin I. Univ.-Lab.) WAGNER.

Yoshisumi Tahara, *Über krystallisierende Bestandteile von Semen Cataputiae minoris.* Der Samen von *Euphorbia Lathyris* wurde durch Pressen von Öl befreit, mit 90%igem A. extrahiert, der A. verdunstet, der Extrakt mit k. W. extrahiert u. aus A. krystallisiert. Ausbeute 58 g aus 6,5 kg Samen. Zur Reinigung wird die alkoh. Lsg. heifs mit alkoh. Bleiacetatlsg. versetzt u. der gelbe Nd. durch Eg. zers. Die Krystalle bleiben zurück, sie sind *Äsculetin.* Aus dem Öl des Samens wurde eine bei 193° schm. Substanz gewonnen, welche noch unters. wird. (B. **23**. 3347—51. 24/11. [1/11.] 90. Tokio hygien. Unters.-Amt.) WAGNER.

A. Partheil, *Über das Cytisin.* Statt die verlustreiche HUSEMANN-MARMÉ'sche Darstellungsweise (H. III. 537) anzuwenden, extrahiert Vf. die Samen mit salzsäurehaltigem A., destilliert den A. ab, l. den Extrakt in W., filtriert durch ein genäfstes Filter, fällt mit Bleiacetat Farbstoffe u. schüttelt mit Amylalkoh. aus. Aus diesem wird es durch verd. HCl ausgeschüttelt. $C_{11}H_{14}N_2O.H_2PtCl_6 + 2^1/_2H_2O$, goldgelbe Nadeln, ll. in W., $C_{11}H_{14}N_2O.HAuCl_4$, rotbraune, hakig gekrümmte Nadeln, F. 212—213° u. Zers. Die Unters. wird fortgesetzt u. erstreckt sich auch auf das *Ulexin.* (B. **23**. 3201—3. 24/11. [5/11.] 90. Marb. Pharm.-chem. Inst.) WAGNER.

W. Danckwortt, *Über einige Derivate des Morphins* (Schlufs von **90**. II. 818). Vf. erhielt das β-Monoacetylmorphin (Z. u. F. gegen 180°, unter Schwärzung vollständig bei ca. 230°) ebenfalls nur amorph. Ein drittes Isomeres. das γ-Monoacetylmorphin (BECKET u. WRIGHT), konnte nicht isoliert werden, was mit der Molekulargröfse des Morphins, $C_{17}H_{19}NO_3$, übereinstimmt, in welchem eine Alkohol-, eine Phenolgruppe u. ein Brückensauerstoffatom sich befinden. Das Vorhandensein von nur zwei Hydroxylgruppen im Morphin wird durch das Verhalten des letzteren gegenüber Benzoylchlorid bestätigt, mit welchem es kein Tribenzoylderiv. (entgegen POLSTORFF, B. **13**. 98), sondern nur *Dibenzoylmorphin*, $C_{17}H_{17}(C_7H_5O)_2NO_3$ (F. 190°, weifse Krystalle aus Essigäther) liefert. Diese Verb. zeigt noch basische Eigenschaften, giebt ein *Platindoppelsalz*, $[C_{17}H_{17}(C_7H_5O)_2NO_3HCl]_2PtCl_4$, wird durch konz. Schwefelsäure leicht zu Benzoësäure und Apomorphin zers. u. zeigt u. a. folgende Alkaloidrkk.: a. durch Erhitzen (100°, $^1/_2$ Stde.) mit konz. H_2SO_4 und Zusatz einer Spur HNO_3, blutrot (Apomorphin); b. mit FRÖHDE's Reagens: purpurrot — heller rot — gelb; c. mit ERDMANN's Reagens: gelbl. — Durch Einw. von überschüssigem Acetylchlorid auf Oxydimorphin erhielt Vf. ein gut charakterisiertes *Tetraacetyloxydimorphin*, $C_{34}H_{32}(C_2H_3O)_4N_2O_6$ (F. 250—255° unter Zers., schwachgelbe Krusten aus Ä.), von welchem das *Platinsalz*, $C_{34}H_{32}(C_2H_3O)_4N_2O_6H_2PtCl_6 + 6H_2O$ dargestellt wurde. Dieses Tetraacetylderiv. ist mit dem von HESSE (A. **222**. 245) aus Pseudomorphin mittels Essigsäureanhydrid erhaltenen Körper identisch u. zeigt u. a. folgende Alkaloidrkk.: a. mit konz. H_2SO_4 = grünlich-blaugrün — intensiv blau; b. mit konz. H_2SO_4 erhitzt (100°, $^1/_2$ Stde.) u. Spur HNO_3 = braunrot; c. mit ERDMANN's Reagens: bräunlich-blaugrün; mit FRÖHDE's Reagens: violett-tiefblau-blau-

grün. Im Oxydimorphin sind infolge der Bildung eines Tetraacetylderiv. die vier Hydroxylgruppen noch intakt vorhanden, so dafs das aus dem Morphinmolekül ausgetretene Wasserstoffatom nicht von einer Hydroxylgruppe, sondern von einem Kohlenwasserstoffkomplex herrührt. Bei der Behandlung von Apomorphin mit überschüssigem Acetylchlorid resultiert das gut charakterisierte *Monoacetylapomorphin* (weifser, unbeständiger Körper), dessen *salzsaures Salz* in weifsen Nadeln krystallisiert u. mit Platinchlorid das *Platindoppelsalz* $[C_{17}H_{16}(C_2H_3O)NO_2HCl]PtCl_4 + 3$ bis $4H_2O$ (in feuchtem Zustande zersetzlich) giebt. Aus dem Eintritte von nur einer Acetylgruppe in das Apomorphinmolekül ist zu schliefsen, dafs in dem letzteren nur noch eine Hydroxylgruppe vorhanden ist, u. ist demnach die zweite Hydroxylgruppe des Morphins bei der Umwandlung in Apomorphin mit Wasserstoff als W. ausgetreten. Diese zweite (OH)-Gruppe ist wegen der gröfseren Beständigkeit der Phenylhydroxyle das Alkoholhydroxyl, auf dessen Austritt die grofse Verschiedenheit des Apomorphins vom Morphin sowohl in chemischer, wie physiologischer Beziehung zurückzuführen ist. (Ar. **228**. 579—95. 30/11. [15/8.] 90. Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Ernst Schmidt, *Über Berberisalkaloide.* Vf. giebt eine Übersicht über die von ihm und seinen Schülern H. SCHREIBER, R. GAZE und CH. STUBBE in den letzten Jahren bei der Unters. des Berberins erzielten Resultate. Dem Berberin, resp. Hydroberberin kommen die Formeln $C_{20}H_{17}NO_4$, resp. $C_{20}H_{21}NO_4$ (PERRINS, HLASIWETZ, VON GILM) zu. Da das käufliche Berberinsulfat zuweilen scheinbar aus einem Gemisch von viel Berberinsulfat u. wenig Methylberberinsulfat (GAZE) besteht, so mufste der weiteren Unters. eine Reinigung vorausgehen. Präparate von reinem Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4 + 6H_2O$, aus Berberinsulfat u. aus Acetonberberin zeigten folgende Verschiedenheiten in ihrem Verhalten: a. *Berberin* aus Berberinsulfat: F. der wasserfreien Base gegen 145°, verliert bei 100° 6 Mol. H_2O, zieht Kohlensäure an; b. Berberin aus Acetonberberin: F. unscharf, verliert bei 100° nur 4 Mol. H_2O, wird an feuchter Luft nicht verändert. Diese Unterschiede im Verhalten können nicht auf eine wesentliche Verschiedenheit in der Konstitution zurückgeführt werden, da beide Basen scheinbar identische Hydrochloride, $C_{20}H_{17}NO_4.HCl + 4H_2O$ u. identische Hydroberberine liefern. Als tertiäre Base addiert Berberin direkt Jodalkyle zu Alkylammoniumjodiden. Die Anwesenheit zweier Methoxylgruppen, $O.CH_3$, im Berberin u. Hydroberberin wird durch die Abspaltung von 2 Mol. Jodmethyl mittels HJ bewiesen. Brom liefert mit Berberin ein leicht zersetzbares Perbromid, das bromwasserstoffsaure Berberintetrabromid, $C_{20}H_{17}NO_4Br_4.HBr$, aus welchem durch A. schon in der Kälte 2 Br u. beim Erhitzen weitere 2 Br abgespalten werden. Die Einw. von Brom auf Hydroberberin ist je nach den Bedingungen verschieden (s. folgende Abhandlung von RUD. GAZE). Bei der Oxydation des Berberins mit Kaliumpermanganat in alk. Lsg. isolierten Vf. u. C. SCHILBACH (**87**. 388) Hemipinsäure, welche mit der aus Narkotin u. Hydrastin erhaltenen identisch ist. Bei erneuter Oxydation des Berberins trat als Prod. Hydrastsäure (identisch mit der von FREUND u. LACHMANN, **89**. II. 763, aus Hydrastin erhaltenen Säure) auf, so dafs die Beziehung zwischen Berberin, Hydrastin und Narkotin nachgewiesen ist. In noch weiterem Umfange wurden von W. H. PERKIN jun. (**90**. II. 558) die Beziehungen zwischen Berberin u. Hydrastin dargelegt, indem dieser Forscher unter den Oxydationsprodd. eine mit der Hydrastinsäure, $CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_2(CO_2H)_2$, identische Säure und eine Base erhielt, welche durch Methylierung in Oxyhydrastinin, $C_{11}H_{11}NO_3$, übergeführt werden konnte. (Ar. **228**. 596—604. 30/11. [27/10.] 90. Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Rudolf Gaze, *Über Berberin und Hydroberberin.* Die Reindarstellung des *Berberins*, $C_{20}H_{17}NO_4 + 6H_2O$, geschieht, wie schon in der vorigen Abhandlung (E. SCHMIDT) erwähnt, sowohl aus Acetonberberin, $C_{20}H_{17}NO_4.C_3H_6O$ (rotgelbe, licht-

empfindliche Tafeln aus Aceton; erhalten durch Erhitzen von 50 g Berberinsulfat, 1000 g W. u. 500 g Aceton u. Zusatz von Natronlauge), als auch aus Berberinsulfat (CH. F. STUBBE). Nach ersterer Methode ging die Spaltung des Acetonberberins am glattesten beim Erhitzen (12 Stdn., Wasserbad) von 2 g dieses Körpers mit 50 ccm absolutem A. u. 5 ccm Chlf. Das so gewonnene Berberin krystallisiert in gelbbraunen Nadeln mit 6 Mol. W., von welchen es beim Trocknen zwischen Fliefspapier $^{1}/_{2}$ Mol., bei 100° oder über Schwefelsäure 4 Mol. verliert, während beim Erhitzen auf wenige Grade über 100° leicht schon Zers. eintritt, so daſs nur zuweilen ein wasserärmeres unzersetztes Berberin erhalten wird. Reine Berberinsalze gewinnt man durch Erwärmen von Acetonberberin mit den betr. verd. Säuren. Aus auf diese Weise dargestelltem Berberinsulfat wurde das Berberin mittels Barytwasser u. Ausfällen des überschüssigen Bariums durch CO_2 in rotgelben Nadeln (F. gegen 145°) erhalten, u. wird hinsichtlich des verschiedenen Verhaltens von dem aus Acetonberberin gewonnenen Präparate auf die vorige Abhandlung von E. SCHMIDT verwiesen. Wss. Berberinsulfatlsg. giebt mit überschüssigem Brom zunächst bromwasserstoffsaures Berberintetrabromid, $C_{20}H_{17}NO_4Br_4.HBr$ (dunkelrote Krystalle), welches durch k. A. unter Abspaltung von 2 Atomen Br in bromwasserstoffsaures Berberindibromid u. dieses durch h. A. in bromwasserstoffsaures Berberin übergeht. Die vier Bromatome wirken daher nur addierend, u. scheinen zwei derselben lockerer gebunden zu sein. Dem Gesamtverhalten nach ist dieses Tetrabromid ein leicht zersetzbares Perbromid. Derivate des Berberins: 1. *Bromoformberberin*, $C_{20}H_{17}NO_4.CHBr_3$, eine sehr lockere Verb., wird durch Lösungsmittel (Aceton) zu bromwasserstoffsaurem Berberin, durch Chloroform zu Chloroformberberin zersetzt, erhalten durch Schütteln von Berberinsulfat, NaOH u. $CHBr_3$. 2. *Dichloroformberberin* (SCHREIBER), $C_{20}H_{17}NO_4.CHCl_3 + CHCl_3$ (Prismen), aus Chloroformberberin u. $CHCl_3$, giebt schon bei 100° ein Mol. Chlf. ab, welches daher wohl nach Art des Krystallwassers gebunden ist. 3. *Alkoholberberin* (SCHREIBER), $C_{20}H_{17}NO_4.C_2H_5OH$, gelbe, strahlig gruppierte Massen, aus Berberinsulfat, W., NaOH, Ä. u. A. durch Schütteln, wird durch W. zerlegt. 4. Mit Äthylenbromid u. Äthylenchlorid liefert Berberin kein Additionsprod., sondern nur bromwasserstoffsaures, resp. salzsaures Berberin; Additionsprodukte entstehen dagegen mit Alkyljodiden, so a. das *Berberinäthyljodid*, $C_{20}H_{17}NO_4.C_2H_5J$ (gelbe Nadeln), mittels Jodäthyl durch Erhitzen, wird durch frisch gefälltes Silberoxyd in die Ammoniumbase (gelbe Krystalle) übergeführt; b. *Berberinamyljodid* (SCHREIBER), $C_{20}H_{17}NO_4.C_5H_{11}J$ (gelbe Nadeln), mittels Jodamyl, liefert eine in gelben Säulen krystallisierende Ammoniumbase. 5. Gelbes Schwefelammonium wirkt auf Berberin unter Bildung von *Berberinpentasulfid*, $(C_{20}H_{17}NO_4)_2H_2S_5$, braungelbes Schwefelammonium dagegen unter Bildung von *Berberinhexasulfid*, $(C_{20}H_{17}NO_4)_2H_2S_6$, welche beide Sulfide in rotbraunen Nadeln krystallisieren u. leicht zersetzlich sind. Das Pentasulfid ist in verd. A. leichter l. als das Hexasulfid. — Das *Hydroberberin*, $C_{20}H_{21}NO_4$ (F. 166,5°, Nadeln aus A., fast farbl., groſse, oktaëdrische Krystalle durch Schichten der Chlf.-Lsg. mit A.), erhalten durch Erwärmen (Wasserbad) von Berberinsulfat (8 g), W. (200 ccm), Eg. (20 ccm), konz. Schwefelsäure (15 ccm) mit überschüssigem Zink, lieferte folgende Derivate: 1. *Hydroberberinmethyljodid*, $C_{20}H_{21}NO_4.CH_3J + H_2O$ (F. 228—235°, gelblich-weiſse Krystalle, l. in sd. W.), mittels Jodmethyl. 2. *Hydroberberinmethylchlorid*, $C_{20}H_{21}NO_4.CH_3Cl + 3H_2O$ (Krystalle), aus dem Jodid mittels Chlorsilber. 3. *Hydroberberinmethylnitrat*, $C_{20}H_{21}NO_4.CH_3.HNO_3 + H_2O$ (F. u. Zers. 251—252°, gelblichweiſse Nadeln aus W.), aus dem Chlorid durch Silbernitrat. 4. *Hydroberberinmethylgoldchlorid*, $C_{20}H_{21}NO_4.CH_3Cl.AuCl_3$ (F. 198—199°, rötlich-gelbe Krystalle aus verd. salzsäurehaltigem A.), aus dem Chlorid mittels $AuCl_3$. 5. *Hydroberberinmethylplatinchlorid* (SCHREIBER), $(C_{20}H_{21}NO_4.CH_3Cl)_2PtCl_4$ (gelbes, amorphes Pulver, wl. in W. u. A.). 6. *Methylammoniumbase*, $C_{20}H_{21}NO_4.CH_3.OH + 4H_2O$? (F. 162—164°, krystallinisches Pulver aus Aceton, leicht veränderlich), erhalten durch Einw. von Silber-

oxyd auf Hydroberberinmethyljodid, wird durch Erhitzen im Wasserstoffstrome in *Methylhydroberberin*, $C_{21}H_{23}NO_4 + 2H_2O$ (F. 224—226°, farbl. Nadeln durch Lösen in Chlf. und Ausfällen mit A.) übergeführt. 7. *Hydroberberinäthyljodid*, $C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5J + H_2O$ (F. 218—219°, Prismen aus verd. A.), liefert mit Silberoxyd die *Äthylammoniumbase*, $C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5.OH + 4H_2O$ (F. 158—161°, farbl., sehr bitter schmeckendes Pulver) u. diese beim Erhitzen im Wasserstoffstrom das *Äthylhydroberberin*, $C_{22}H_{25}NO_4 + 4H_2O$ (F. u. Zers. 233—235°), farbl. Nadeln, bitter. Das Goldchlorid-, resp. Platinchloriddoppelsalz des Äthylhydroberberins haben die FF. 181—182°, resp. 218—219°. Die beiden Ammoniumbasen u. die beiden alkylierten Hydroberberine zeigen je unter einander sehr ähnliche Rkk. und geben z. B. mit Schwefelsäure folgende Farbenrkk.: Hydroberberin: gelb; Methylammoniumbase: bräunlich-gelb; Methylhydroberberin: violett, in Grün übergehend; Äthylammoniumbase: schnell verschwindende Rosafärbung, bräunlich-gelb; Äthylhydroberberin: schön violett. 8. Durch Einw. von Brom auf Hydroberberin (Chlf.-Lsg., Kältemischung) entsteht ein Perbromid, welches unter Abdunsten von Brom in bromwasserstoffsaures Hydroberberintetrabromid (dunkelbraune Nadeln) übergeht. Möglicherweise sind diese Bromverbb. auch Berberinabkömmlinge, da das Hydroberberin bei der langen Einw. von Brom, ähnlich wie durch Jod, in Berberin umgewandelt werden könnte. (Ar. **228**. 604—62. 30/11. 90. Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

E. Külz, *Cystin*. Auf Veranlassung des Vf. hat sich R. KÜLZ mit der Frage beschäftigt, ob bei der Einw. des pankreatischen Saftes auf Eiweißkörper, außer den bis jetzt bekannten, auch noch andere Spaltungsprodd. entstehen, und besonders in welcher Form der Schwefel auftritt. Die Unters. ist nicht ganz abgeschlossen worden, indes ist der folgende Befund mitteilenswert. 290 g Fibrin wurden mit 270 g Pankreas, 3 g Salicylsäure und 1 l. W. versetzt und längere Zeit der Brütwärme ausgesetzt. In dem Filtrate der M. fanden sich zuletzt Krystalle, welche unzweifelhaft aus *Cystin* bestanden. Zu entscheiden bleibt, ob das gefundene Cystin, dessen Vorkommen im Pankreas bisher nicht beobachtet worden ist, nur ein zufälliger Bestandteil der zu dem Vers. benutzten Bauchspeicheldrüse war, oder ob es vorübergehend unter günstigen Bedingungen durch Einw. von Pankreas auf Fibrin auftritt, oder ob bei seiner Bildung bakterielle Einflüsse im Spiele sind. (ZB. **27**. 415—17. 21/11. 90.) SACHSSE.

Albert Vesterberg (vgl. **87**. 503), *α- u. β-Amyrin, ihre Ester u. Bromderivate.* Durch Titration der Acetate zeigte Vf., daß die Amyrine isomer sind u. die Formel: $C_{30}H_{49}OH$ haben.

	F.	Lösl. in A.	$[\alpha]_D$	Acetate		
α-Amyrine	181—181,5°	1 : 21,36	+ 91,59	Tafeln	F. 221°	$[\alpha]_D$ + 77,0
β-Amyrine	193—194°	1 : 36,44	+ 99,81	Prismen	F. 236°	$[\alpha]_D$ + 78,6

Ferner sind beschrieben die Benzoate, *Brom-α-amyrin*, $C_{30}H_{48}BrOH$, F. 177—178°, wl. in k. Eg. u. A., besser in w., zll. in Ä. u. Bzl., kl. in Lg. $[\alpha]_D$ + 72,8°, Brom-α-amyrinacetat, $C_{30}H_{48}BrC_2H_3O_2$, Prismen oder Tafeln aus Bzl., F. 268°, kl. in A., Ä., Essigester, zll. in Chlf., Bzl., CS_2; *Brom-β-amyrin*, F. 182—186°, krystallisiert nicht, Acetat, Prismen aus Lg., F. 238°, zll. in h. Lg., während die α-Verb. kaum lösl. ist. (B. **23**. 3186—90. 24/11. [31/10.] 90. Ultuna. Upsala.) WAGNER.

W. Markownikoff, *Über das Rosenöl* (vorl. Mitt.). Das Öl besteht aus einem Stereopten, F. 35°, von paraffinartigen Eigenschaften, und einem Eläopten, welches zwei Körper, $C_{10}H_{20}O$ u. $C_{10}H_{18}O$, zu enthalten scheint, von denen nur einer alkoh. Natur ist. (B. **23**. 3191. 24/11. [23/10.] 90. Moskau.) WAGNER.

Ed. Hirschsohn, *Über die Entstehung eines asphaltartigen Körpers aus Cassiaöl.* Bei der Prüfung eines Cassiaöles auf seine Flüchtigkeit vermittels Destillation, wurde die Beobachtung gemacht, daß ein und dasselbe Öl, je nach der Art der Ausführung

der Dest., einmal 45% eines festen Rückstandes, das andere Mal nur 5% eines öligen ergab. Im ersten Falle hatte eine Überhitzung des Öles stattgefunden. Um die Zersetzungsprodd. des Cassiaöles kennen zu lernen, wurde eine gewogene Menge des Öles in einem tarierten Kolben erhitzt. Nach 4-stünd. Erhitzen auf 260—280° wurde das Öl dunkel und hatte 12% an Gewicht verloren. Darauf nochmals 6 Stunden erhitzt, wobei die Temperatur auf 355° C. stieg, trat ein Verlust von 7% ein. Die Menge des Destillates betrug 16%. Der Kolben nunmehr mit Glaswolle und Asbestschnur umwickelt und wiederum erhitzt, lieferte nach 6 Stunden noch ca. 15% Destillat, worauf nach abermals 6-stündigem Erhitzen der Versuch abgebrochen wurde. Der 54% — bei einem zweiten Versuch sogar 60% — betragende Rückstand wurde beim Abkühlen fest. Die Destillate enthielten u. a. einen xylolartigen Körper, Essigsäure und Carbolsäure. Der fest gewordene Rückstand war von schwarzer Farbe, leicht zu einem stark elektrischen Pulver zerreiblich, von asphaltartigem Geruch und besafs Lösungsmitteln gegenüber ein analoges Verhalten, wie Asphalt von Trinidad und künstlicher Asphalt. Diese Beobachtung an Cassiaöl könnte nach des Vf's. Ansicht zur Erklärung der Asphaltbildung in der Natur führen, möglicherweise beruht letztere auch auf Umlagerung von Harzen und äth. Ölen durch Überhitzung, vielleicht unter Druck. (PRu. **29.** 692—95. 4/11. 90.) PROSKAUER.

F. D. Dodge, *Die Öle indischer Gramineen.* Der aus dem Citronellaöl dargestellte Aldehyd (**90.** I. 127), $C_{10}H_{18}O$, hat D^{20}. 0,8560, $[\alpha]_D + 4° 50'$, ein spezifisches Brechungsvermögen 0,3091 $\left(\text{nach der Formel } \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2) d}\right)$ und die Molekularrefraktion R_α 47,60, welche mit der für eine offene Kette $C_4H_9.CH : CH.C_3H_6.COH$ berechneten (47,64) sehr nahe übereinstimmt. Das Bromadditionsprod. liefert bei der Erhitzung Cymol, K. 175—180°, das Jodadditionsprod. kein Cymol, sondern einen bei 160° sd. KW-stoff., der noch nicht näher untersucht ist. Bei Behandlung mit P_2O_5 in Ggw. von etwas W. entsteht eine *Citronellalphosphorsäure* der wahrscheinlichen Formel $C_9H_{17}.CH{<}{}^{O}_{O}{>}PO.OH$, einen in W. wl., in A. ll. Körper, vom F. 203°, der durch h. Alkalilsgg. leicht zers. wird, in Ggw. wss. Säuren ziemlich beständig ist, eine einbasische Säure ist u. gut krystallisierte Salze bildet. Die Säure ist in alkoh. Lsg. rechtsdrehend. Andere Aldehyde geben bei analoger Behandlung keine Phosphorsäurederivate; trotzdem mufs angenommen werden, dafs durch die Aldehydgruppe die Bindung der Phosphorsäure erfolgt, weil die Alkalisalze der Säure Silberlsg. nicht reduzieren.

Das „Lemon Gras-Öl" ist unbekannten botanischen Ursprungs, stammt aus Ceylon, ist von hellgelber Farbe und ist sehr dem Citronellaöl ähnlich. Bei Behandlung mit Disulfitlsg. entsteht aus dem Ol eine krystallinische Verb., doch l. sich dieselbe nach mehrstündigem Stehen wieder in der Fl., und das überschüssige Öl scheidet sich klar an der Oberfläche ab. Die wssr. Lsg., welche die Bisulfitverb. enthält, wird beim Eindampfen dickflüssig, und es scheiden sich zolllange Krystalle aus, die 52,9% H_2O und in der trockenen Verb. 27,6% Na und 22,68% S enthalten, welche Zahlen für eine Verb. der Zus. $C_{10}H_8O.2NaHSO_3.4Na_2SO_3.50H_2O$ passen. Aus der Disulfitverbindung kann der Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ durch Natronlauge abgeschieden werden. Der Aldehyd ist eine hellgelbe Fl., welche ähnlich, aber nicht so penetrant nach Limonenkraut riecht, wie das ursprüngliche Öl, $D^{15.5}$.0,8968, K. 225° unter schwacher Zers. Der *Citriodoraldehyd* genannte Körper ist schwach rechtsdrehend, giebt mit Silberlsg. Phenylhydrazin, Anilin und Paratoluidin ähnliche Rkk. wie der Citronellaldehyd und mit Brom unbeständige Additionsprodd. Durch Einw. von P_2O_5 auf das Öl entsteht *p-Methylpropylbenzol* u. eine fluoreszierende, bei 260° noch nicht sdd. Fl. HCl reagiert mit dem Aldehyd unter Wärmeentwickelung, und aus dem Reaktionsprod. wird durch Dest. gewöhnliches Cymol entfernt. Mit Zinkstaub wird der Aldehyd in einen nicht

näher untersuchten Alkohol verwandelt, mit alkohol. NH_3 wird ein noch nicht näher untersuchter, unbeständiger Körper gebildet.

Aus Geraniumöl wurde das von JACOBSEN beschriebene Geraniol durch Dest. erhalten; dasselbe scheint mit dem aus Citronellaldehyd durch Reduktion erhaltenen Citronellylalkohol identisch zu sein. Die weitere Unters. des Öls mit Ausnahme der sicheren Feststellung der Identität zwischen Geraniol und dem Citronellylalkohol giebt Vf. auf, um nicht in das Arbeitsgebiet von SEMMLER (**90**. I. 1001) zu kommen. (AmCh. **12**. 553—64; New-York. School of Mines). BODLÄNDER.

Physiologische Chemie.

C. A. Siegfried, *Nachahmung des Protoplasmas.* Vf. beschreibt das Verfahren, durch welches es BÜTSCHLI in Heidelberg gelungen ist, künstliche Gemische herzustellen, die u. Mk. amöbenartige Bewegungen zeigen. (Vgl. **90**. I. 594). (JAm. **12**. 298—99. September 1890.) SACHSSE.

Wohltmann, *Proteïn- und Aschengehalt der Pflanzen in nassen und trockenen Jahren.* Die Verss. wurden in den Jahren 1885, 1886 und 1887 in dem Garten des landwirtschaftlichen Instituts Halle angestellt. Als Versuchspflanzen dienten Gerste, Weizen, Hafer und Erbsen, die stets unter denselben Boden- und Düngungsverhältnissen angebaut wurden. Das Jahr 1886 mufs im Verhältnis zu den beiden anderen als ausgesprochen nasses bezeichnet werden. Die Verss. bestätigten zunächst die alte Erfahrung, dafs nasse Jahre Stroh, aber wenig Korn bringen. Der Proteïngehalt der Cerealien wie der Erbsen wurde auf ungedüngtem Boden durch die Nässe des Jahres 1886 weder nennenswert gefördert, noch beeinträchtigt, das gleiche gilt von einseitiger Phosphorsäure- oder Kalidüngung. Durch einseitige Stickstoffdüngung, in diesem Falle Chilisalpeter, wurde in den trockenen Jahren 1885 und 1887 der Proteïngehalt der Getreidepflanzen aufserordentlich erhöht, gleiches gilt auch von den Erbsen, bei denen auch in dem nassen Jahre die N-Düngung ebenso günstig gewirkt hat. Die Zahlen bezüglich des prozentischen Aschengehalts zeigen, dafs das nasse Jahr 1886 durchweg den höchsten Aschengehalt der Körner hervorgebracht hat, dafs in bezug auf Stroh und Spreu dieselbe Thatsache nur beim Weizen vorliegt, während Hafer und Gerste, wenn sie eine N-Düngung erhielten, einen relativ geringeren Aschengehalt gegen ungedüngt aufwiesen. Stroh und Spreu der Erbsen zeigten in dem nassen Jahre gegenüber den beiden trockenen einen aufserordentlich geringen Aschengehalt. (Landwirtschaftl. Tierzucht **10**. 462; BIED. **19**. 763—66. November 1890.) SACHSSE.

Friedrich Reinitzer, *Der Gerbstoffbegriff.* Der Artikel bringt im wesentlichen eine Wiederholung und Erweiterung der Gedanken, welche Vf. bereits kürzlich an anderer Stelle (vgl. **89**. II. 292) entwickelt hat, weshalb wir auf diese verweisen können. (Lotos **11**. 1—21. (Juli 1890.] Prag. Deutsche chem. Hochschule. Sep. vom Verf.) SACHSSE.

Th. Schlösing, Sohn, und **Em. Laurent**, *Fixierung von Stickstoff durch die Leguminosen.* Während HELLRIEGEL u. WILFARTH diese Fixierung auf indirektem Wege, d. h. durch Analyse von Boden und Pflanzen dargethan haben, versuchen Vff. den Beweis direkt, d. h. durch Messung des verschwundenen Stickstoffs zu führen. Der Vers. mufste dieser Absicht entsprechend in einer abgeschlossenen Atmosphäre ausgeführt werden, welche möglichst klein gewählt wurde, und welcher daher der nötige Sauerstoff und die nötige CO_2 nach Bedarf zugesetzt werden konnte, während die Menge des Stickstoffs unverändert blieb. Als Versuchspflanzen dienten Erbsen, die während der ganzen, drei Monate dauernden Versuchszeit sich nicht stark, aber gesund entwickelten und Blüten, aber keine Früchte brachten. Bei zwei Verss. wurde gefunden:

	I.	II.
Stickstoff vor dem Vers.	2681,2 ccm	2483,3 ccm
„ nach „ „	2652,1 „	2457,4 „
Differenz	29,1 = 36,5 mg	25,9 = 32,5 mg.

Berechnet man den Einfluſs aller möglichen Fehlerquellen möglichst hoch, so findet sich als Resultat derselben 3 ccm. Die Pflanzen zeigten nach Schluſs des Vers. viele Knöllchen. Zum Vergleiche wurden neben diesen Pflanzen noch drei andere Erbsen unter ähnlichen Bedingungen erzogen, eine in sterilisiertem Boden. Diese Erbsen zeigten im Boden und Pflanze zusammen einen Stickstoffgewinn von 40,6, bezw. 34,1 und (sterilisiert u. ohne Knöllchen) 0,6 mg, also ähnliche Werte wie direkt gefunden. Beide Methoden bestätigen also die stattgehabte Fixierung des Stickstoffs. (Cr. **111**. 750—53. [17/11.* 90].). Sachsse.

Em. Laurent, *Die Mikroben der Leguminosenknöllchen*. Ob die Bakteroiden der Knöllchen Parasiten oder normale Gebilde der Pflanzen sind, ist zwar immer noch nicht allseitig entschieden, indes kann man sich doch leicht überzeugen, daſs sie ohne Injektion von auſsen nicht entstehen, was selbstverständlich zu Gunsten der ersten Ansicht spricht. Schwieriger ist der Beweis durch Ausführung von Reinkulturen auſserhalb des Gewebes. Verschiedene Forscher wollen zwar solche Kulturen ausgeführt haben, ihre Beobachtungen sind aber bestreitbar, denn sie berichten von beweglichen Wesen, während die Organismen, welche Vf. bei seinen Verss. erhielt, keine selbständige Beweglichkeit zeigten. Vf. erhielt solche Kulturen, indem er in von fremden Keimen freie, mit Gelatine versetzte oder nicht versetzte Abkochungen von Erbsen oder Lupinen etwas Substanz aus einem Knöllchen aussäete. In dem flüssigen Medium bildete sich bald ein klebriger Absatz am Boden des Gefäſses, in welchem man u. d. Mkr. bald die Y- und T-Formen und selbst die noch komplizierteren Formen der Knöllchenbakteroiden erkennt. Impft man die Kulturflüssigkeit jungen Erbsenwurzeln ein, so bilden sich an diesen Knöllchen. Man hat aber nicht einmal nötig, Pflanzensäfte als Kulturflüssigkeit zu nehmen, sondern kann die Mikroben der Knöllchen in reinem W. kultivieren, dem man $^{1}/_{1000}$ K.-Phosphat, $^{1}/_{10000}$ Mg.-Sulfat und $^{5}/_{1000}$—$^{2}/_{1000}$ reine Saccharose zusetzt. In diesem N-freien Gemische geben die Bakteroiden nach 4—5 Tagen eine klebrige Membran am Boden des Gefäſses, während andere Bakterien darin wenig oder nicht gedeihen. Hierin scheint also der Beweis zu liegen, daſs die Leguminosenbakterien freien Stickstoff assimilieren können. Doch will sich Vf. über diesen Punkt noch sehr zurückhaltend ausgedrückt haben. Die Saccharose kann in den Kulturen durch Maltose, Laktose, Dextrin, Mannit oder Glycerin ersetzt werden.

Die Art und Weise, wie sich die Bakteroiden der Knöllchen verzweigen und reproduzieren, erinnert an die von Metchnikoff bei den Daphneen gefundene Pasteuria ramosa. Dieser Parasit und die Organismen der Leguminosenknöllchen scheinen eine bestimmte Zwischengruppe zwischen den Bakterien und den niederen Fadenpilzen zu bilden und können als Pasteuriaceen unterschieden werden. (Cr. **111**. 754—56. [17/11.* 90].). Sachsse.

H. Clausen, *Die Atmung der Gewächse und der pflanzliche Stoffwechsel. I. Welche Beziehungen bestehen zwischen der Atmungsgröſse und der Höhe der Temperatur?* In Anbetracht der teilweise sich widersprechenden Verss. über die Beziehung zwischen der Höhe der Temperatur u. der Atmungsgröſse war es erwünscht, nochmals Verss. in dieser Richtung anzustellen. Als Versuchsobjekte dienten die Keimlinge von Lupinus luteus, Triticum vulgare, sowie die Blüten von Syringa chinensis. Die folgende Tabelle giebt die ausgeatmete CO_2 pro Stunde u. 100 g frischen Materials in Milligrammen für jede Pflanze unter A, während die Kolumne B die Differenz der CO_2-Abgabe von 5 zu 5° angiebt. Die Temperaturangaben sind doppelt gemacht,

unter I findet man die Thermometergrade, unter II die Grade vom Gefrierpunkt der Pflanzen aus gerechnet. Daſs letzterer, den man als physiologischen Nullpunkt bezeichnen kann, nicht mit dem Nullpunkte des Thermometers zusammenfällt, sondern wesentlich tiefer liegt, ist eine bekannte Thatsache. Die Erklärung dafür ist darin zu suchen, daſs einmal in den Pflanzenzellen kein reines W., sondern eine Lsg. von verschiedenen Salzen vorhanden ist, und daſs zweitens das von dem geformten Zellinhalte durch Imbibition festgehaltene W. nicht bei 0°, sondern erst bei tieferer Temperatur in den festen Aggregatzustand übergehen kann. Bekanntlich ist der Gefrierpunkt der Pflanzen darin erkennbar, daſs das Quecksilber des mit den Pflanzen in direkter Berührung stehenden Thermometers, nachdem es bis zu einem bestimmten Punkte unter 0° herabgesunken ist, plötzlich infolge des Freiwerdens latenter Wärme bei der Eisbildung in den Pflanzenteilen in die Höhe steigt, um dann allmählich wieder zu sinken. Vf. durchbohrte die Cotyledonen von Lupinenkeimlingen mit einem Korkbohrer und reihte solche Keimlinge neben einander auf das cylindrische Gefäſs des Thermometers. Das Ganze wurde in eine Kältemischung gebracht u. die Temperatur beobachtet. Der Gefrierpunkt lag bei Lupinen bei —4,1°, resp. —4,2° u. 4°. Für die anderen Objekte lieſs sich freilich zwischen Thermometer u. Objekt kein so vollständiger Kontakt herstellen:

		Weizen		Lupinen		Syringa	
I	II	A	B	A	B	A	B
+ 0°	+ 4°	7,27	—	10,14	—	11,60	—
+ 5	+ 9	13,86	+ 6,59	18,78	+ 8,64	19,93	+ 8,83
+10	+14	18,11	+ 4,25	28,95	+10,70	30,00	+ 10,07
+15	+19	34,37	+16,26	45,10	+16,15	48,45	+ 18,45
+20	+24	43,55	+ 9,18	61,80	+16,70	71,85	+ 23,40
+25	+29	58,76	+15,21	86,92	+25,12	93,30	+ 21,45
+30	+34	85,00	+26,24	100,76	+13,84	108,00	+ 14,70
+35	+39	100,00	+15,00	108,12	+ 7,36	146,76	+ 38,76
+40	+44	115,90	+15,90	109,90	+ 1,78	176,10	+ 29,34
+45	+49	104,45	—11,45	95,76	—14,14	164,10	— 12,06
+50	+54	46,20	—58,25	63,90	—31,86	152,80	— 11,30
+55	+59	17,70	—28,50	10,95	—53,25	44,00	—108,80

Aus der Betrachtung der Tabelle geht folgendes hervor. Das Temperaturminimum für die Pflanzenatmung liegt nicht bei 0°, sondern um einige Grade tiefer, denn schon bei 0° findet eine erhebliche CO_2-Produktion statt. Mit steigender Temperatur nimmt auch die Atmungsintensität zu, aber nicht proportional mit der Temperatur, sondern bis zu einem bestimmten Wärmegrade, der Temperatur des Zuwachsmaximums für den Atmungsprozeſs, in stärkerem Verhältnisse. Späterhin ist der Zuwachs der CO_2-Entwickelung ein etwas geringerer, bis endlich bei Temperaturen über 40° keine Steigerung der CO_2-Entwickelung mehr stattfindet. Bei sämtlichen drei Versuchsobjekten liegt das Temperaturoptimum für den Atmungsprozeſs bei 40°. Ein Temperaturmaximum für die Atmungsintensität läſst sich schwer genau bestimmen, weil bei hohen Temperaturen der Tod sämtlicher Pflanzenzellen nicht genau bei denselben Wärmegraden eintritt, sondern in dieser Beziehung individuelle Verschiedenheiten beobachtet werden können. Man kann jedoch annehmen, daſs das Temperaturmaximum des Atmungsprozesses für Lupinus bei etwa 50°, für Triticum bei etwa 45° u. für Syringa bei etwa 50° zu suchen ist. Die Ansicht, daſs das Temperaturoptimum für die Atmung unmittelbar unterhalb der Temperatur liegt, bei welcher das Pflanzenleben erlischt, ist nicht richtig, sondern die hohe Temperatur übt, noch bevor die Zellen absterben, eine Depression auf die Respirationsintensität aus.

Herrscht bei den drei Versuchsobjekten mit Rücksicht auf die Abhängigkeit der Atmungsgröfse von der Temperatur im ganzen eine gute Übereinstimmung, so zeigen die Objekte doch in Bezug auf ihre spezifische Atmungsenergie, namentlich bei höheren Temperaturen, ein ziemlich ungleiches Verhalten, was noch besser hervortritt, wenn man auf gleiche Trockensubstanz bezieht. Es ergiebt sich dann, dafs bei Blüten, wie auch schon hinlänglich bekannt ist, die spezifische Atmungsenergie eine bedeutend gröfsere ist, als bei den anderen Versuchsobjekten. Aber auch die Atmungsenergie der Weizenkeimlinge ist nicht unerheblich gröfser, als die der Lupinen.

II. *Sind getötete Pflanzen noch im stande, CO_2 abzugeben?* Die Zahlen, welche die abgegebene CO_2-Menge nach dem Tode der Pflanzen ausdrücken, liegen zwar nicht innerhalb der Fehlergrenzen, sind aber so minimal, dafs von einer Atmung nach dem Tode der Gewächse keine Rede mehr sein kann. Ob die geringe CO_2-Entwickelung von der Lebensthätigkeit der Bakterien oder von in den Pflanzen absorbierter CO_2 herrührt, mufs dahingestellt bleiben. Auf jedem Fall ist die CO_2-Entwickelung nach dem Tode wesentlich von der durch Atmung verschieden.

III. *Findet eine Zers. des Eiweifses des lebensthätigen Protoplasmas der Pflanzen statt, wenn dieselben dem atmosphärischen Sauerstoffe entzogen sind?* Die Eiweifsstoffe des Protoplasmas zerfallen bekanntlich, wenn sich dieselben mit Sauerstoff in Berührung befinden, in Säureamide und Amidosäuren. Die Verss. des Vfs. haben gezeigt, dafs ein solcher Zerfall ebenfalls eintritt, wenn die Pflanzen im O-freien Raume verweilen. Das Verhältnis, in welchem Säureamide und Amidosäuren entstehen, ist nicht in jedem Vers. dasselbe, vielmehr entstehen häufig gröfsere Mengen des ersteren, zuweilen erhebliche Mengen der letzteren Körper. Welche Ursachen das verschiedene Verhalten der Keimlinge in den einzelnen Verss. bedingen, ist nicht näher festzustellen, möglich ist es, dafs der Grund der erwähnten Differenzen in den während der einzelnen Verss. nicht ganz gleichartigen Temperaturen, zu suchen ist. Die Resultate, welche bezüglich des Eiweifszerfalles beim Verweilen im O-freien Raume erhalten worden sind, berechtigen zu dem Schlusse, dafs nicht nur der normalen, sondern auch der intramolekularen Atmung eine Dissociation der lebendigen Eiweifsmoleküle des Protoplasmas in N-haltige u. N-freie Körper vorausgeht. Letztere liefern in allen Fällen das Atmungsmaterial. Lupinenpflanzen, welche 24 Stunden im O-freiem Raume verweilen u. ihre Lebensthätigkeit bewahren, enthalten nach Abschlufs des Vers. ebensoviel N wie bei Beginn desselben. Wenn dagegen Lupinenkeimlinge drei Tage lang im O-freien Raume belassen werden, und Fäulniserscheinungen aufgetreten sind, so erleiden sie einen erheblichen N-Verlust. (LJa. **19.** 894—930. 21/11. 90. Jena. Landw.-physiol. Lab.) SACHSSE.

W. O. Atwater und **C. D. Woods**, *Aufnahme von atmosphärischem Stickstoff durch die Pflanzen.* ATWATER hat schon im Jahre 1881 Versuche angestellt, durch die die Aufnahme atmosphärischen Stickstoffs durch einige Pflanzen bewiesen wurde. Über diese Verss. wird nochmals berichtet. Seitdem haben die Vff. neue Verss. über diesen Gegenstand angestellt, wobei die Pflanzen in reinem Seesand möglichst unter den Bedingungen, wie in der Natur kultiviert wurden, nur unter Abhaltung von Wind, Regen, Tau und abnormer Hitze. Die Apparate, Materialien und Methoden der Verss. werden ausführlich beschrieben; in den Nährlösungen erhielten einige Pflanzen gar keinen Stickstoff, einige in für sich ungenügender Menge, andere in solchen Mengen, dafs die Pflanzen daraus ihren Stickstoffbedarf ausreichend decken konnten. Die Samen wurden gewogen und auf Papier keimen gelassen, ehe sie in den Sand gebracht wurden. Aufser mit den Nährlösungen, wurde der Sand auch mit Bodenaufgufs versetzt, dessen Stickstoffgehalt sehr klein war. 10 Verss. mit 60 Haferpflanzen ergaben einen sehr kleinen Stickstoffgewinn bei Abwesenheit von N in der

Nährlösung, grofse Stickstoffverluste wenn Nitrate in den Lsgg. enthalten waren. Wurzelknöllchen hatten sich nicht gebildet. Ähnliche Ergebnisse hatten 26 Verss. mit 40 Roggenpflanzen, bei denen die Verluste um so gröfser waren, je mehr Stickstoffverbb. den Pflanzen zugeführt wurden. Bei den Verss. mit Alfalfa verkümmerte ein grofser Teil der Samen; wo die Pflanzen erhalten blieben, zeigten sie Wurzelknöllchen und Stickstoffgewinn, sowohl wenn Stickstoffverbb. in den Lsgg. enthalten waren, als wenn sie fehlten. Über diese Versuche und die mit Erbsen angestellten, giebt die folgende Tabelle Aufschlufs:

	Wurzelknöllchen	Ohne Stickstoff in den Nährlsgg. Zahl der Verss.	Ohne Stickstoff in den Nährlsgg. Zahl der Pflanzen	Mittlerer Gewinn an Stickstoff mg	Mit Stickstoff in den Nährlösungen Zahl der Verss.	Mit Stickstoff in den Nährlösungen Zahl der Pflanzen	Mittl. Gewinn an Stickstoff mg
Alfalfa	keine	10	23	—9,6	6	13	—22,7
	wenig	7	21	—2,1	12	39	0,6
	ziemlich viel	4	15	63,3	7	24	28,4
	sehr viel	10	30	77,9	18	69	99,5
Erbsen	keine	—	—	—	—	—	—
	wenig	—	—	—	3	4	84,0
	ziemlich viel	1	3	137,5	—	—	—
	sehr viel	—	—	—	1	1	382,2

(Die Mitteilung wird fortgesetzt.) (AmCh. **12.** 526—47). Bodländer.

B. Frank, *Assimilation von Stickstoff aus der Luft durch Robinia Pseudacacia.* Nachdem von einigen krautartigen Papilionaceen bewiesen worden ist, dafs sie die Fähigkeit haben, atmosphärischen N zu assimilieren, lag es nahe, auch einen Vertreter der Holzpflanzen, die Robinia Pseudacacia daraufhin zu untersuchen. Zur Kultur wurde ein vollständig N-freier Quarzsand verwendet, welcher eine N-freie Nahrstoffmischung erhielt und sterilisiert wurde. Nach dieser Vorbereitung impfte Vf. eine Anzahl solcher Kulturgefäfse mit einem Minimum eines frischen Sandbodens, der einer Stelle, wo alte Robinien wurzelten, entnommen war, um das Rhizobium der Robinie einzuführen, und säete dann in jeden Topf einen Robiniensamen. Die Kulturen blieben im Gewächshause vor Regen geschützt stehen und wurden, je nach Bedarf, nur mit destilliertem W. begossen. Die Keimung u. das Wachstum ging gut von statten, so dafs die Pflanzen im Herbste in jeder Beziehung gleichalterigen im freien Lande gewachsenen Robinien glichen. Die Versuchsdauer betrug 125 Tage, unter Abrechnung der ca. 8-tägigen Keimdauer. Die geernteten Pflanzen waren bis 22 cm hoch geworden und hatten je 5—7 vollkommene Blätter, deren Länge 9—18 cm betrug. Jede Pflanze hatte ziemlich viel Wurzelknöllchen entwickelt, die in allen Gröfsen von Senfkorngröfse bis zu fast bohnengrofsen, korallenförmigen Komplexen zu finden waren. Viele Knöllchen waren bereits vollständig leer, andere in der Entleerung begriffen. Die Analyse ergab von vier samt Wurzeln u. Knöllchen geernteten Pflanzen 4,411 g Trockensubstanz mit 0,092 g N. In den Versuch eingeführt waren 4 Samen = 0,0024 g N. (Bot. **8.** 292—94. 26/11. 90. Berlin. Pflanzenphysiol. Inst. d. Landw. Hochschule.) Sachsse.

W. Saposchnikoff, *Bildung und Wanderung der Kohlehydrate in den Laubblättern. I. Wanderung der Kohlehydrate aus den Blättern.* Die Vergleichung der Abnahme der Kohlehydrate in den abgeschnittenen Blättern mit der Abnahme derselben in den Blättern an der Pflanze zeigt, dafs im ersten Falle die Abnahme wenigstens um fünfmal geringer ist, als im zweiten. Die Schnelligkeit der Entleerung der Blätter steigt caeteris paribus mit der Verminderung der Blätterzahl an der Pflanze. Die Geschwindigkeit der Wanderung der Kohlehydrate ist von dem Verbrauche derselben (dem Wachstume) abhängig. Die Entstärkung der Blätter geht im Frühling

und Sommer sehr schnell (1—2 Tage und weniger) vor sich, im Winter aber sind 7—14 Tage und mehr nötig. Dieser Jahresperiodizität der Wanderung der Kohlehydrate entspricht jedenfalls auch eine Tagesperiodizität. In welcher Form die Kohlehydrate aus den Blättern wandern, wissen wir noch nicht, es ist wahrscheinlich, dafs es in Form von Glykose geschieht. Jedenfalls verwandelt sich die Stärke in Glykose, und diese verschwindet dann aus dem Blatte. Die Auflösung der Stärke geht nicht gleich schnell vor sich, sie ist abhängig davon, ob das Lösungsprod. aus dem Blatte fortgeführt wird. In einem abgeschnittenen u. in W. gestellten Blatte bleibt die Stärke eine Woche u. mehr ungelöst, dagegen l. sich dieselbe Menge der Stärke im Blatte an der Pflanze oft in 12 Stunden. Man mufs annehmen, dafs der Zucker die Auflösung der Stärke hindert, und dafs es die Grenzmenge des Zuckers ist, nach welcher die Auflösung der Stärke sistiert wird.

II. *Bildung der Kohlehydrate.* Bei diesen Verss. hat sich Vf. die Aufgabe gestellt, die Energie der Bildung der Kohlehydrate bei verschiedenem Wetter quantitativ zu bestimmen. Die wirkliche Gröfse der Bildung kann man nur aus Verss. mit abgeschnittenen Blättern erhalten, weil an der Pflanze die Kohlehydrate gleichzeitig mit der Bildung aus dem Blatte wandern. Die Verss. aber mit abgeschnittenen Blättern bei hellem Himmel gelingen gar nicht, weil die Blätter sehr schnell welken. Es bleibt indes die Möglichkeit, die Zunahme der Kohlehydrate in den Blättern an der Pflanze zu bestimmen und die Korrektur für die Wanderung zu machen. Nach diesem Prinzip verfahrend, erhielt Vf. folgende Zahlen, welche die wirkliche Assimilationsgröfse pro 1 qm und 1 Stunde zeigen:

Helianthus annuus

wolkenfrei	0,729 g	hell, oft weifse Wolken	0,379 g
„	0,481 g	trübe	0,140 g
hell, selten weifse Wolken	0,594 g	desgl.	0,147 g
desgl. „ „ „	0,428 g	desgl.	0,141 g

Für Cucurbita Pepo wurde gefunden: wolkenfrei 0,403 g und wolkig 0,298 g für dieselbe Blattfläche u. dieselbe Zeit. Die Bildung der Kohlehydrate ist also um so gröfser, je heller der Himmel ist.

Ein abgeschnittenes Blatt kann nur eine begrenzte CO_2-Menge zers., wahrscheinlich weil die Assimilation durch Ansammlung der Assimilate geschwächt wird. Vf. zeigt, dafs ein entstärktes Blatt, nachdem es 2—3 Tage lang im Dunkeln gehalten worden ist, was jedenfalls einen schädlichen Einflufs auf das Chlorophyll ausgeübt haben mufs, die CO_2 dennoch besser zers., als das andere mit Stärke gefüllte Blatt. Blätter, in welchem der Gehalt an Kohlehydraten durch Verdunkelung vermindert ist, bilden die Kohlehydrate schneller, als die am Lichte gehaltenen. Berechnet man aus dem Gewichte der zers. CO_2 die Glykosemenge, welche sich daraus bilden müfste, u. vergleicht man damit die direkt gefundene Glykose, so findet man immer einen Fehlbetrag. Nach diesen Verss. mufs man annehmen, dafs aufser den Kohlehydraten noch ein anderer Stoff bei der Assimilation (vielleicht Eiweifs, wie nach manchen Beobachtungen wahrscheinlich) sich bildet. (Bot. **8.** 233—42. 26/11. [11/9.] 90. **Moskau.**)

Sachsse.

J. König, *Bedeutung des Asparagins für die Ernährung.* Man hat bekanntlich dem Asparagin eine eiweifsersparende Wirkung zuschreiben wollen. Aus der Summe aller vorhandenen Verss. leitet indes Vf. ab, dafs diese Annahme kaum noch zulässig sei, und dafs die Frage nach der Bedeutung des Asparagins noch als offen zu betrachten sei. (Cm. 1890. 849—52. 22/11. [Oktober] 90. Münster i. W.) Sachsse.

René Drouin, *Eine neue hämato-alkalimetrische Methode und die Alkalität des Blutes der Vertebraten.* Die neue Methode soll exakt und für den klinischen Gebrauch geeignet sein, sie erfordert nur 1,5 ccm Serum. 0,5 ccm Serum werden nach

dem Erhitzen mit 1 ccm W. und einem Tropfen einer alkoh. Lsg. von Phenolphtaleïn mit einer Tausendstel-Lsg. von Schwefelsäure titriert. Die alkal. Rk. des Blutes rührt von nicht gesättigten Salzen her. 0,5 ccm des Serums werden in einem verschlossenen Gefäſse mit so viel NaOH behandelt, als hinreichend ist, um alle freien Säuren zu neutralisieren, dann mit so viel BaCl, als nötig ist, um alle Carbonate, Phosphate und Urate zu fällen. Nach schnellem Filtrieren wird mit einem aliquoten Teile des Filtrats eine alkalimetrische Bestimmung ausgeführt. Die Menge des verschwundenen NaOH giebt die Acidität des Serums. Die Bestimmung des W.s wird ebenfalls mit 0,5 ccm ausgeführt. Die Alkalität, ausgedrückt in verbrauchter H_2SO_4 und bezogen auf 1 g festen Rückstand, wurde bei verschiedenen Tieren bestimmt und ergab folgende Werte in mg:

Eidechse (Reptilien) . . .	5,430	Kalb (Säugetiere)	19,423
Natter „ . . .	6,340	Schaf „	12,664
Frosch (Frösche)	7,472	Ochse „	13,777
Hund (Säugetiere)	8,109	Ente (Vögel)	15,166
Mensch „	9,244	Huhn „	15,733
Meerschwein „	9,941	Schildkröte (Reptilien) . .	16,318
Pferd „	10,378		

(Cr. **111**. 828—30. [1/12.* 90.]) Sachsse.

Walfried Engel, *Die organische Grundsubstanz der Schalen von Reptilieneiern etc., die Brutzellendeckel der Wespen und die Eihäute von Aplysia.* Als Material stand dem Vf. eine nicht sehr bedeutende Menge von Eischalen von Schlangen und Eidechsen zur Verfügung, welche mit einer mit Schwefelsäure versetzten Pikrinsäurelsg. behandelt worden und für den vorliegenden Zweck erst von diesem Erhärtungsmittel zu befreien waren. Von einer Elementaranalyse muſste schon aus Mangel an Material abgesehen werden. Nach Unterss. von Hilger über die Eischalen von Coluber natrix kann man in der organischen Grundsubstanz derselben Elastin vermuten, und die weiteren Verss. des Vf. richteten sich daher auf eine Feststellung der chemischen Eigenschaften der Eischalen. Zu diesem Zwecke wurde das Verhalten des Elastins, wie es das gereinigte Nackenband vom Ochsen darstellt, mit der organischen Substanz der Reptilieneier verglichen. Als Resultat stellte sich nahe Übereinstimmung heraus, geringe Unterschiede in dem Verhalten einzelner Präparate lassen sich auf Altersunterschiede zurückführen.

Vorläufige Verss. mit den Brutzelldeckeln der Wespen legten die Vermutung nahe, daſs die Grundsubstanz dem Fibroin nahe stehen müsse. Aus diesem Grunde wurde aus Rohseide ein Fibroin dargestellt und dieses mit der Grundsubstanz verglichen. Dieselbe scheint aus Fibroin zu bestehen, dessen einzelne Fäserchen von einer in verd. Kalilauge l. Substanz (Mucin?) innig zusammengehalten werden.

Die Eischalen der Aplysia, einer Nacktschnecke, bestanden aus einer elastischen, schwammähnlichen M., welche in W. und Essigsäure aufquillt, ohne sich zu l. Gegen Reagenzien zeigen die Eihäute ein Verhalten, welches an Elastin und Conchiolin erinnert, der Kohlenstoffgehalt (52,9 %) liegt in der Mitte zwischen dem der letztgenannten beiden Substanzen, N-Gehalt (16,1 %) und H-Gehalt (7,6 %) weichen nicht in beachtenswerter Weise davon ab.

Im weiteren Verlaufe der Unters. wurde noch mit diesen Eihäuten und mit dem Elastin aus dem Nackenbande des Ochsen ein Verdauungsvers. gemacht. Das Elastin war bei künstlicher Verdauung bereits nach drei Tagen vollständig in Lsg. gegangen, während die Eihäute der Aplysia nur ihre Farbe veränderten. Die ungelösten Häute wurden nun in Kalilauge gelöst und mit HCl versetzt, wobei sich H_2S entwickelte, ein untrügliches Zeichen für den Schwefelgehalt der Substanz. Derselbe wurde zu 0,4—0,5 % bestimmt. Man kann annehmen, daſs die Grundsubstanz der Eihaut der

Aplysia zu den Keratinen zu zählen ist, eine Gruppe von eiweifsartigen Substanzen, die allerdings nicht als eine einheitliche angesehen werden kann. (ZB. **27**. 374—85. [21/11. 90.]) Sachsse.

Heinrich Beraz, *Bedeutung des Kalkes für die Zähne.* Nach den Unterss. von E. Voit nehmen alle Organe bei kalkarmem Futter an dem Kalkmangel mehr oder weniger Teil, u. es fragt sich daher, ob dies auch bezüglich der Zähne zutreffend ist. Das Untersuchungsmaterial des Vfs. bestand aus den Zähnen eines alten Hundes grofser Rasse, eines gleichen kleiner Rasse u. eines jungen, 40 Tage alten Hundes grofser Rasse. Von E. Voit erhielt ferner Vf. das wertvolle Material jener Versuchstiere, das demselben zu seinen Verss. über die Bedeutung des Kalkes für den tierischen Organismus gedient hatte, nämlich die Zähne von einem Hündchen kleiner Rasse, 190 Tage alt, 162 Tage kalkarm gefüttert, u. dreier Hunde grofser Rasse, nämlich A 35 Tage alt, normal, B 63 Tage alt, davon 28 Tage mit Kalkzusatz in der Nahrung, u. C 63 Tage alt, davon 28 Tage kalkarm gefüttert. Die histologische Unters. der Zähne gab zwischen den normalen u. den kalkarm gefütterten Hunden keine durchgreifenden Unterschiede. Behufs chemisch-physiologischer Unters. wurde zunächst das D. der Zähne von B u. C bestimmt. Während bei C das D. des Milchzahnes eine nicht unbeträchtliche Abnahme gegenüber B erfahren hat, fand bei den Zähnen zweiter Dentition desselben Hundes eine Zunahme statt. Die absolute Zunahme der Zähne der Hunde B u. C in den 28 Tagen war bedeutend, u. es bestand in dieser Beziehung kein Unterschied, ob das Tier wenig oder viel Kalk erhalten hat.

Die folgende Tabelle bringt den prozentischen Gehalt der Zahnasche an Kalk u. Phosphorsäure, sowie des trockenen Zahnes an organischer Substanz, Asche, Kalk u. Phosphorsäure zur Anschauung:

Versuchstiere	In 100 Trockensubstanz: Organ. Substanz	Asche	Kalk	Phosphorsäure	In 100 Asche: Kalk	Phosphorsäure
I. Alter Hund, normal, grofse Rasse. Rechter Eckzahn	27,25	72,75	36,31	31,02	50,32	42,64
II. Alter Hund, normal, kleine Rasse. Rechter Eckzahn	25,75	74,25	37,08	30,76	49,94	42,36
III. Junger Hund, normal, grofse Rasse, 40 Tage alt. Die ersten Zähne	27,60	72,40	36,68	31,49	50,68	43,50
IV. Junger Hund A. Milchzähne und noch nicht hervorgebr. zweiten Z.	23,56	76,44	40,12	33,11	52,49	43,31
V. Junger Hund B. Milchzähne und noch nicht hervorgebr. zweiten Z.	24,05	75,95	40,05	32,96	52,73	43,40
VI. Junger Hund C. Milchzähne und noch nicht hervorgebr. zweiten Z.	25,67	74,33	38,40	32,19	61,68	43,31
VII. Hündch. kleiner Rasse. 190 Tage alt. a. Milchzähne	25,68	74,32	—	32,09	—	43,39
b. bleibende Zähne	28,16	71,84	36,77	31,14	51,99	43,31

In der prozentigen Menge der organischen Substanz u. der Asche im trockenen Zahne sind keine auffälligen Unterschiede wahrzunehmen. Durch 28-tägige Fütterung mit Kalk (B) nahm der Aschegehalt der Zähne nicht zu, sondern eher etwas ab, er nahm aber sicher ab durch 28-tägige Fütterung mit fast kalkfreier Nahrung (C). In 100 Teilen Asche des Zahnes sind die prozentigen Schwankungen an Kalk u. Phosphorsäure nur gering u. überhaupt den von Voit festgestellten Schwankungen in den Knochen gegenüber nicht nennenswert.

Der Mangel an Kalk in der Nahrung scheint das Wachstum der Zähne sehr zu beeinträchtigen, aber die Zus. derselben nicht wesentlich zu ändern. Jedoch muſs man sich hüten, von Hunden auf das Verhalten bei rhachitischen Kindern zu schlieſsen, da bei diesen die Verhältnisse ganz anders liegen, auch wenn sie durch Kalkmangel rhachitisch werden sollten. (ZB. **27**. 386—97. 21/11. 90.) SACHSSE.

Alfred Mallèvre, *Einfluſs der Essigsäure auf den Gaswechsel bei der Atmung.* Die Essigsäure ist ein wichtiges Gärungsprod. der Cellulose in dem Verdauungskanale der Herbivoren. Nach WEISKE ist dieselbe ohne Einfluſs auf die Zers. der N-haltigen Substanzen, es bleibt daher noch übrig, zu untersuchen, wie sie sich gegen die stickstofffreien Nährstoffe verhält. Vf. hat daher den Einfluſs der Essigsäure auf den Gaswechsel bei der Atmung studiert. Die Verss. wurden mit Kaninchen und mit dem Apparate von ZUNTZ u. RÖHRIG angestellt, die Essigsäure wurde in Form von Na-Acetat in den Blutlauf eingeführt. Von dem Beginne der Injektion an treten in dem Gaswechsel Schwankungen ein, welche $^1/_2$ Stde. ungefähr nach dem Ende der Injektion aufhören, so daſs der Gaswechsel wieder wie vorher wird. Vor der Injektion hatten die respiratorischen Quotienten, $CO_2 : O$, Werte zwischen 1,04—0,77 (je nach der Zeit, die nach der letzten Nahrungsaufnahme verflossen war). Während der Injektion sanken diese Werte auf 0,86—0,69. Diese Erniedrigung war vorauszusehen, da die Oxydation des Na-Acetates nach der Gleichung $C_2H_3NaO_2 + 2O_2 = CO_2 + H_2O + CO_3HNa$ erfolgt, so daſs auf 4 Vol. aufgenommenen O sich 2 Vol. CO_2 bilden müssen. Der theoretische Respirationsquotient des Na-Acetates ist daher 0,5. In dem Harne findet man nur Spuren von fetten Säuren. Der Harn von nur zwei Tage alten Tieren reagiert sauer, während der Injektion wird er alkal. (durch das $NaHCO_3$), dann wird der Harn wieder sauer.

Benutzt man die Angaben der Kalorimetrie über die Verbrennungswärmen der nicht N-haltigen Nährstoffe (Fette, Zucker), so läſst sich durch Rechnung finden, daſs, wenn alle aus dem Acetate durch Oxydation entwickelte Energie dem Organismus zu gute käme, keine Steigerung des absorbierten Sauerstoffes während der Injektion beobachtet werden dürfte. Auf dieselbe Weise findet man, daſs, wenn dieselbe Energie ganz verloren wäre, die Menge des absorbierten O sich um 50% vermehren müſste. Bei den Verss. ist die Vermehrung im Mittel um 14% eingetreten (im Vergleiche mit der der Injektion vorausgehenden Periode), u. man muſs daraus schlieſsen, daſs nur ein Teil der Energie des Acetats zu gunsten des Organismus entwickelt worden ist, d. h. eine sparende Wirkung auf andere N-freie Stoffe ausgeübt hat. Die Essigsäure scheint sich in dieser Beziehung von anderen Nährstoffen zu unterscheiden. KÜNTZ u. MERING haben gezeigt, daſs gewisse Substanzen (Glykose, Milchsäure), in den Blutlauf eingeführt, die Absorption des O nur in sehr geringem Grade erhöhen u. folglich isodyname Mengen organischer Bestandteile des Tierkörpers ersparen. Die Essigsäure verhält sich anders u. kann andere Nährstoffe isodynamisch nicht vertreten, Buttersäure verhält sich nach Verss. von MUNK in ähnlicher Weise. (Cr. **111**. 826—28. [1/12.* 90.].) SACHSSE.

R. Neumeister, *Die Physiologie der Eiweiſsresorption und die Lehre von den Peptonen.* Viele Verss. haben es wahrscheinlich gemacht, daſs gewisse in den Organismus eingeführte Eiweiſskörper nicht notwendig vor ihrer Resorption eine Spaltung in Albumosen oder eine Hydratation in Pepton erfahren müssen. Mit einer solchen direkten Aufnahme von Proteïnsubstanzen würde auch die Eigentümlichkeit der Verdauungssäfte im Einklang stehen, daſs deren nächste Einw. auf die genuinen Eiweiſskörper unter geeigneten Bedingungen als einfacher Lösungsprozeſs sich darstellt. Indes giebt es unter den genuinen Eiweiſskörpern einige, bei denen die erste Einw. der Verdauungssäfte anders als in einem einfachen Lösungsprozeſs sich äuſsert, wozu das Caseïn u. Hämoglobin gehören, welche beide als zusammengesetzte Proteïn-

substanzen betrachtet werden. Bringt man beide Stoffe mit Umgehung des Darmes direkt in die Blutbahn, so verhalten sie sich wie Fremdkörper u. kommen mit dem Harn zur Ausscheidung. Dagegen werden die nicht zusammengesetzten genuinen, sowie die denaturierten Eiweifskörper in der Blutbahn vertragen, ohne dafs Albuminurie erfolgt. Eine Ausnahme bildet von den einfachen Proteïnsubstanzen das genuine Eiereiweifs, welches sich nach zahlreichen Beobachtungen dem Caseïn und Hämoglobin anschliefst, dagegen nach des Vf. Unterss. reichlich assimiliert wird, wenn es vor der Einspritzung in die Blutbahn denaturiert worden war. Die Denaturierung des genuinen Eiereiweifses erfolgt übrigens durch den künstlichen Magensaft verhältnismäfsig schnell, durch den natürlichen vielleicht in noch kürzerer Zeit. Hält man die erörterten Thatsachen zusammen, so kommt man zu dem Schlusse, dafs bei direkter Einführung der Eiweifskörper in die Blutbahn diejenigen assimiliert werden, welche, auf normalem Wege in die Säftemasse gelangend, denselben auch beschreiten können, ohne dafs sie den digestiven Prozessen erliegen, dafs sich dagegen die Säftemasse derjenigen Fremdkörper entledigt, welche diesen Weg ohne Umsetzungen nicht zurücklegen können. Das eigentümliche Verhalten des Eiereiweifses ist vorläufig schwer zu beurteilen. Man könnte annehmen, dafs die physikalische Beschaffenheit desselben in der Norm eine direkte Aufnahme in die Säftemasse vor seiner Denaturierung verhindert. Übrigens liegen zahlreiche Beobachtungen vor, welche beweisen, dafs Eiereiweifs auch bei der normalen Resorption unbedingt eine Veränderung erfahren mufs, um assimilierbar zu werden.

Seit den Unterss. HOFMEISTER's ist die auffallende Thatsache bekannt, dafs auch die aus der Magenverdauung hervorgehenden Peptone sich nicht den direkt assimilierbaren Eiweifskörpern anschliefsen, also durch die Nieren entfernt werden. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Deuteroalbumosen, das Pankreaspepton, die Heteroalbumose u. das Atmidalbumin, u. durch diese Thatsachen erscheint die ältere Auffassung, die Peptone seien direkt die Bausteine, aus denen die Zellen der verschiedenen Organe ihre differenten Eiweifskörper zusammenfügen, kaum noch haltbar. Wir werden vielmehr zu dem Schlusse gedrängt, dafs die Peptone in ihrer ganzen M. während der Resorption eine Veränderung erfahren u. als solche nicht in die Säftemasse eintreten.

Bis jetzt ist nur von zwei Forschern ein direktes Verschwinden von Peptonen beobachtet worden. Der erste Versuch stammt von SALVIOLI her, u. Vf. teilt einen einfachen Vers. mit, welcher es einem jeden gestattet, sich von der Angabe SALVIOLI's zu überzeugen, der Vers. wurde mit Magen- u. Pankreaspepton angestellt, und entsprechend gestaltet sich auch das Verhalten der Deuteroalbumosen. Dieselben gehen bei Berührung mit der Darmwand zunächst in Peptone über, welche dann erst jene tiefgreifende Veränderung ihres chemischen Charakters erleiden. Auffallend ist in dieser Beziehung das Verhalten der Heteroalbumose, welche, in gröfserer Menge zur Blutflüssigkeit gegeben, sich niemals peptonisiert zeigte, die aber doch gleich den übrigen Verdauungsprodukten aus der Fl. zu verschwinden scheint.

Nach HOFMEISTER besitzt der Magen des Hundes dieselbe Eigenschaft, welche Vf. beim Dünndarme allgemein verbreitet fand. Die Energie, mit welcher die Veränderung des Peptons geschieht, fand HOFMEISTER am gröfsten auf der Höhe der Verdauung. Bei gefütterten Kaninchen vermochte Vf. eine unzweifelhafte Abnahme der Peptone bei der Berührung mit der lebensfrischen Magenwand nicht festzustellen, auch mit Nieren- u. Muskelsubstanz konnte eine Abnahme der Peptone nie wahrgenommen werden. Dagegen wirkten Kaninchenlebern genau wie der Darm, u. zwar ist sicher, dafs, im Gegensatze zum Hunde, nur die Kaninchenleber jene peptonumsetzende Eigenschaft hat. Ob bei den Kaninchen diese Funktion der Leber in der Norm zur Wirkung gelangt, ist indes fraglich.

Die Beobachtung, dafs beim Kaninchen nicht nur der unmittelbar dem Tiere

entnommene Dünndarm, sondern auch die Leber nach dem Zusammenbringen mit Blut und Pepton letzteres verschwinden läfst, gab Veranlassung, der Ansicht von Seegen näher zu treten, nach welcher die Zuckerbildung in der Leber nicht auf Kosten von Glykogen vor sich gehen müsse, und das Pepton das Material sei, aus welchem unmittelbar die Leber Zucker zu bilden im stande sei. Die Verss. Seegen's sind nur an Hunden angestellt. Wie aber schon oben angedeutet, läfst die überlebende Hundeleber in keinem Falle eine Abnahme des zum Blute gesetzten Peptons bemerken, während die Verwendung von Kaninchenleber in der That das Verschwinden einer gewissen Peptonmenge bedingt. Mit diesem Verschwinden des Peptons ist fast immer mehr oder weniger deutlich die Tryptophanreaktion, sowie die Bildung von Leucin zu beobachten, ein gleichzeitiges Entstehen von Zucker ist aber entgegen der Angabe von Seegen niemals zu konstatieren.

Ohne Zweifel erleiden die Peptone während der normalen Resorption eine eigentümliche Veränderung, infolge deren sie als solche nicht in die allgemeine Säftemasse gelangen, u. man kommt auch immer mehr davon zurück, dieselben in allen möglichen Organen u. tierischen Fll. aufzufinden. Nur die bisher unbestrittenen Angaben über das Vorkommen von Peptonen im Embryonalleben kommen noch in Betracht. Vf. untersucht die hierauf bezüglichen Angaben anderer Forscher u. kommt zu dem Schlusse, dafs für das Vorkommen der Peptone im Embryonalleben bei allen seinen Untersuchungen sich durchaus keine Anhaltspunkte ergeben haben. (ZB. **27**. 309—73. 21/11. 90.) Sachsse.

W. Preyer, *Schwefelsäureausscheidung bei Meeresschnecken.* Über die Bedeutug der freien Schwefelsäure und Salzsäure in dem stark sauer reagierenden Sekrete der grofsen Meeresschnecke Dolium galea sind verschiedene Ansichten laut geworden. Dafs das Sekret bei der Verdauung eine wichtige Rolle spiele, hat Vf. schon vor längerer Zeit für unwahrscheinlich erklärt, weil man Muschelschalenstücke und Tange im Magen der Tiere fand, die mit dem Safte versetzt sofort zerstört wurden, und wegen der Lage der Mündungen der Ausführungsgänge weit entfernt vom Magen. Zum Aushohlen der Felsen konnte die Schwefelsäure auch nicht dienen, da Dolium galea sich nicht einbohrt. Vf. schlofs damit, das rätselhafte Sekret sei weder seiner Funktion noch seiner Zus. nach Speichel, und die grofsen Drüsen, die es absonderten, hätten mit den Speicheldrüsen keine Ähnlichkeit, wahrscheinlich verwende das Tier den Saft beim Angriff und bei der Verteidigung. Vf. teilt nun mit, dafs vor kurzem R. Semon eine sehr wahrscheinliche Hypothese über die Bedeutung der Säureausscheidung ausgesprochen habe. Derselbe verwirft ebenfalls die Annahme einer Lsg. der Gesteine durch die Säuren behufs Einbohrung, da auch die übrigen als Säureproduzenten erkannten Schnecken (Dolium, Cassis, Tritonium, Pleurobranchidium, Pleurobranchus, Murexarten) sich nicht in Felsen bohren. Ebenso wird die Annahme, die Schwefelsaure sei ein einfaches Exkret, verworfen. Die Verwertung der Saure als Waffe lafst auch Semon gelten, da das gereizte Tier mitunter im Strahle die saure Fl. ausspritzt. Namentlich hebt derselbe aber hervor, dafs gerade die mit vielen Kalkgebilden versehenen Seetiere, welche der Zerkleinerung durch rein mechanische Mittel grofsen Widerstand entgegensetzen und die Lieblingsnahrung von Dolium bilden, durch Befeuchten mit verd. Schwefelsäure leicht zerreiblich werden, und wenn auch das dadurch aus dem Carbonat gebildete Sulfat kaum l. ist, so wird doch dadurch die ganze M. des im ursprünglichen lebenden Zustande nicht kaubaren und nicht verschluckbaren Seesterns brockelig und nach und nach in einem der Einw. verdauenden Magensaftes zugänglichen, zum Teil schon breiigen Zustande die Speiserohre hindurch in den Magen befordert. Eine weitere Wirkung der Schwefelsaureausscheidung ist die, dafs die Organe der Seesterne, welche ihre Fortbewegung und das Anhaften bewirken, an dieser Funktion gehindert werden. Somit besitzen die Säure bildenden Meeresschnecken eine mächtige Waffe zum Angriff, indem sie See-

sterne und andere Seetiere durch einmaliges Bespritzen mit dem Sekrete zwingen können, ihren Haftort zu verlassen und durch eine Spur desselben auch auf dem Meeresgrunde an der Flucht zu hindern vermögen, und zur Verteidigung dient der Saft nach dem Beginn des Verschlingens durch Verhinderung neuen Anhaftens und Gewebszerstörung. (Naturw. Wch. **5**. 481—82. 7/12. 90.) SACHSSE.

O. Löw, *Giftwirkung des Diamids*. Diamid (Hydrazin, $NH_2.NH_2$) wirkt giftig auf Helianthus- u. Gerstenkeimlinge (0,01 Diamidsulfat in 100 Tln. W.), Spirogyraarten (0,05%), auf Spalt- u. Schimmelpilze (0,1%), sowie Sprofspilze, ferner auf Infusorien, Crustaceen, Insektenlarven, junge Schnecken (0,05%), endlich auf Meerschweinchen (0,1 g subkutan) und Kaninchen (0,5 g subkutan). Wie Hydroxylamin ist somit auch das Diamid ein Gift allgemeinen Charakters. Berücksichtigt man, dafs beide Verbb. durch energische Wirkung auf Aldehyde u. Ketone charakterisiert sind, so wird man darin eine Bestätigung der bekannten Ansichten des Vfs. über die Aldehydnatur des lebenden Protoplasmas sehen. (B. **23**. 2303—6. 24/11. [5/11.] 90. München. Pflanzenphys. Institut.) WAGNER.

R. v. Engel, *Über das Protopin*. Das von HESSE 1890 im Opium aufgefundene Protopin kommt auch noch in der Macleya cordata, im Chelidonium majus und anderen Papaveraceen vor. Auf Frösche wirkt es in kleinen Dosen (0,004 g) narkotisch, während es in gröfseren Dosen den quergestreiften Muskel in der Art beeinflufst, dafs spontane, eigentümlich springende, wellenförmig über einzelne Muskelbündel sich erstreckende Einzelkontraktionen auftreten. Selbst starke elektrische Ströme rufen, wie die myographischen Aufnahmen lehren, keinen einheitlichen Tetanus, sondern nur stofsweise erfolgende Einzelkontraktionen des Muskels hervor. Beim Warmblüter l. das Protopin nach Dosen von 0,04 bis 0,4 g heftige, sich wiederholende Krampfanfälle aus, die zum Tode führen. An kurarisierten Tieren läfst sich eine aufserordentliche Blutdrucksenkung nachweisen. (APth. **27**. 419; Cm. **28**. 877. 29/11. 90. Pharmakol. Inst. Marburg.) PROSKAUER.

Berthelot, *Durch Chinin hervorgerufene Gehörswahrnehmungen*. Vf. berichtet von inneren Geräuschen, welche er nach Einnahme von einem Chininsalze (Laktat) empfunden hat. Es war ein andauerndes Getön, welches eine Menge gleichzeitiger Töne zwischen den höchsten u. tiefsten umfafste. Die Erscheinung wird bewirkt durch eine allgemeine Erregung des Gehörsnerven. (Cr. **111**. 715. [17/11.* 90.].) SACHSSE.

Carmelo Lazzaro, *Physiologischer Vergleich zwischen Theobromin und Caffeïn*. Zwischen beiden Basen bestehen Ähnlichkeiten in bezug auf chemisches u. physiologisches Verhalten, aber auch Unterschiede, welche man bei der therapeutischen Anwendung im Auge behalten mufs. Durch seine Wirk. auf die Gefäfse u. auf das Herz nähert sich das Theobromin mehr dem Digitalin als dem Caffeïn. Beide verstärken bei dem Frosche die Sistola der Herzkammern u. vermindern die Häufigkeit der Herzschläge. Andererseits steigern beide bei den Säugetieren den Blutdruck, womit bei dem einen (Theobromin) noch eine Verengerung der Gefäfse verbunden ist, während das andere (Digitalin) keine Modifikation derselben bewirkt. Umgekehrt verhindert das Caffeïn durch seine ausdehnende Wirk. auf die Gefäfse, dafs der Blutdruck denselben Wert wie nach Theobromin u. Digitalin erreicht. (ACF. **12**. 177—87. [Mai 90.].) SACHSSE.

Medizinische Chemie.

Justus Andeer, *Resorcin gegen Leichengift*. Angesichts mehrerer neuerer Fälle von Vergiftungen durch Leichengift mit tödlichem Ausgange weist Vf. auf die unfehlbare Wirk. des Resorcins als Gegengift hin. Bei Stich u. Schnitt infektiöser In-

strumente, bei Vergiftung mit Leichenalkaloiden etc. kann das Resorcin als bis jetzt unübertroffenes Antiseptikum empfohlen werden. Bei Biſs u. Stich giftiger Tiere hat sich das Resorcin in einem Teile der Fälle ebenso gut bewährt wie bei Leichengiften, in vielen anderen Fällen dagegen gar nicht. Vf. erklärt dies dadurch, daſs das Resorcin bei alkal., resp. bei neutraler Rk. der Krankheitsstoffe gut antiseptisch wirkt, bei saurer Rk. derselben aber schlecht oder sogar schädlich. (VAr. 376—77. München.)

SACHSSE.

L. v. Udránszky und **E. Baumann**, *Zur Kenntnis der Cystinurie.* In einer früheren Mitteilung (**89**. II. 296) haben Vff. mitgeteilt, daſs im Harne und in den Darmentleerungen eines an Cystinurie leidenden Patienten zwei von BRIEGER entdeckte Ptomaïne, das Pentamethylendiamin (Cadaverin) u. das Tetramethylendiamin (Putrescin) auftreten. Da in den normalen Exkreten von Menschen u. Tieren Diamine bisher noch nicht nachgewiesen werden konnten, so war der Schluſs nahe gelegt, daſs die Cystinurie mit der Ausscheidung der Diamine in einem bestimmten Zusammenhang stehe, und dieser Schluſs wurde fast bis zur Gewiſsheit erhoben, als bald nach der ersten Mitteilung der Vff. BRIEGER u. STADTHAGEN (**90**. I. 409) in zwei weiteren Fällen von Cystinurie das Auftreten von Diaminen konstatierten. Daſs die Diamine Prodd. der Lebensthätigkeit spezifischer Bakterien sind, hat BRIEGER gezeigt, die Bedingungen, unter welchen Vff. das Auftreten dieser Basen im Darme u. im Harne ihres Cystinkranken beobachteten, lassen keinen Zweifel, daſs ihre Produktionsstätte der Darminhalt ist, u. daſs ein gröſserer oder kleinerer Teil der vom Darm aus zur Resorption gelangten Basen im Harne ausgeschieden wird. Dagegen kann die Bildung des Cystins nicht in den Darm verlegt werden. Es ist deshalb nicht wohl daran zu denken, daſs der Zusammenhang der Diaminbildung u. der Cystinurie darin bestehe, daſs die Bakterien, welche die Diamine produzieren, auch das Cystin durch ihren Lebensprozeſs liefern. Die Vergesellschaftung von der Cystinurie und der Diaminproduktion wäre nach diesen Ausführungen aber verständlich, wenn die Diamine dadurch zur Cystinurie führten, daſs sie mit dem in den Geweben gebildeten Cystin eine Verb. eingingen, welche jenes vor der Oxydation schützte und etwa bei der Absonderung des Harns in den Nieren das freie Cystin wieder abspaltete.

Man konnte erwarten, über diese Frage durch Stoffwechselverss. an Tieren, welchen Diamine verabreicht wurden, Aufschluſs zu erlangen. Hierzu wurden Hunde benutzt, weil im Hinblick auf die Mercaptursäurebildung bei diesen Tieren die Bedingungen auch für eine Cystinausscheidung günstig zu liegen schienen, andererseits weil für Hunde die Diamine so gut wie gar nicht giftig sind.

Äthylendiamin und Tetramethylendiamin konnte verfüttert und aus dem Harne in Form von Dibenzoylverbb. teilweise wieder isoliert werden, ohne daſs in dem Harne gleichzeitig sich Schwefelverbb. bemerkbar gemacht hätten. Bei der Verfütterung von Pentamethylendiamin konnte aus dem Harne eine Benzoylverb. dargestellt werden, welches sich aber nicht als das bei 130—131° schm. Dibenzoylpentamethylendiamin erwies. Ihr F. lag vielmehr bei 285°, u. die Verb. unterschied sich auſserdem von der Pentamethylendiaminverb. durch ihre wesentlich geringere Löslichkeit in k. Weingeist. Die Analyse dieser hoch schm. Benzoylverb. ergab, daſs eine mit dem Dibenzoylpentamethylendiamin isomere Substanz vorlag, die weitere Unters. zeigte aber, daſs hier keine Umwandlung einer isomeren Base im Organismus eingetreten war, sondern daſs das zu den Verss. benutzte Pentamethylendiamin, wenn auch in geringer Menge, die isomere Base schon enthielt. Die bei den Fütterungsverss. erhaltenen Resultate finden nunmehr dahin ihre Erklärung, daſs beim Hunde das dem Stoffwechsel zugeführte Pentamethylen leichter als die beigemengte isomere Base zerstört wird, so daſs ersteres nur nach sehr groſsen Gaben in den Harn übertritt u. eine relative Anhäufung der isomeren Verb. im Harne bewirkt. Der Harn der Hunde, welche Pentamethylendiamin erhalten hatten, lieferte beim Kochen mit Natronlauge und Bleioxyd keine

gegen die Norm vermehrte Abscheidung von Schwefelblei. Die Base bewirkte somit so wenig als die anderen Diamine eine Ausscheidung von Cystin.

Wenn die Diaminbildung u. die Cystinurie voneinander untrennbare Erscheinungen sind, so mufs, wenn es gelingt, eine von beiden zum Verschwinden zu bringen, auch die andere aufhören. Da die Diamine durch die Thätigkeit von Bakterien im Darme entstehen, so ist die Möglichkeit gegeben, ihre Produktion zu beeinflussen, und Vff. haben an einem Cystinpatienten versucht, ob der Prozefs der Diaminbildung durch Ausspülungen des Dickdarmes mit grofsen Mengen W. herabgedrückt oder aufgehoben werden kann. Die Ausscheidung des Cystins und der Diamine blieb indes von den Darmausspülungen so gut wie ganz unbeeinflufst. Die zur Aufklärung des Zusammenhanges von Cystinurie mit der Diaminbildung unternommenen Beobachtungen haben somit eine entscheidende Beantwortung dieser Frage nicht geliefert. Indes ist die Möglichkeit, dieselbe auf dem eingeschlagenen Wege zu lösen, deshalb, weil die ersten Verss. noch nicht zum Ziele geführt haben, keineswegs in Zweifel zu ziehen. (Z. **15**. 77—92. 11/11. 90.) SACHSSE.

Biedert, *Über den diätetischen Wert des Heidelbeer-Rotweines.* Die verschiedenen Verss., aus Heidelbeeren Wein zu gewinnen, scheinen bei der FROMM'schen Firma in Frankfurt a. M., welche bei der Erzeugung geheizte Gärungsräume, gute Nachbehandlung und Ablagerung durch starke Lagerbestände zur Wirkung bringt, geglückt zu sein. Vf. hat im Bürgerspital zu Hagenau den Beerwein Darmkranken gegeben und gefunden, dafs er offenbar ebenso gut vertragen wurde, wie der echte Rotwein, in einem Falle schien ersterer sogar Heilwirkung zu entfalten. (Arch. öff. Gesundh.-Pfl. in Elsafs-Loth. **14**. [1890.] 62—64.) PROSKAUER.

G. Bufalini, *Wirkung von Ammoniaksalzen und Asparagin auf Diabetes.* Nach ADAMKIEWICZ (**80**. 236) findet bei Diabetikern nach Darreichung von Ammoniaksalzen eine Abnahme der Zuckerausscheidung statt. Vf. hat ähnliche Verss. mit Ammoniaksalzen u. mit Asparagin gemacht u. hat bei Anwendung von Salmiak eine kleine Verminderung des Zuckers eintreten sehen, die mit einer Verminderung des Harnstoffs zusammenfiel, wie die folgenden Zahlen für drei Versuchstage zeigen, von welchen der 12. Okt. vor, die übrigen Tage in die Anwendung des Salmiaks fielen:

	Zuckerausscheidung	Harnstoff
12. Oktober	822,09 g	75,05 g
19. „	555,21 g	58,62 g
20. „	632,47 g	66,61 g

Auch für das Asparagin lassen sich ähnliche Verhältnisse beobachten. (ACF. **12**. 199—207. Oktober 1890.) SACHSSE.

L. Brieger und C. Fraenkel, *Untersuchungen über Bakteriengifte.* (**90**. I. 807.) II. *Immunisierungsverss. bei Diphtherie* von **Carl Fraenkel**. Wenn man bei der Unters. anderer pathogener Bakterien, ebenso wie dies von den Vff. bei den Diphtheriebacillen geschehen ist, auch eiweifsähnliche Stoffe gefunden und diese nur deshalb nicht als Toxalbumine anerkannt hat, weil sie einer Temperatur von 100° ausgesetzt werden konnten, ohne ihre spez. Beschaffenheit zu verlieren, während das Gift der Diphtheriebacillen einen so hohen Hitzegrad nicht verträgt, so kann diese Abgrenzung nicht als eine zwingende angesehen werden. Als wesentliche Merkmale ihrer Toxalbumine sehen die Vff. einmal ihre eiweifsartige Zus. und ihre eigentümliche Wirkungsweise auf den Organismus an. Von den Enzymen sind die Toxalbumine dadurch unterschieden, dafs die Leistungen jener mehr oder minder unabhängig von der in Thätigkeit tretenden Menge der fermentierenden Substanz sind, wogegen bei den Toxalbuminen die angewandte Dosis das entscheidende Moment ist.

Die bisher angewandten Methoden, Tiere zu immunisieren, bestanden darin,

entweder künstlich abgeschwächte Kulturen der infektiösen Mikroorganismen selbst oder ihre keimfreien Stoffwechselprodd. dem Tiere beizubringen. Beide Mittel hat FRAENKEL bei Diphtheriebacillen angewandt. Es gelingt, die letzteren durch Züchtung bei höheren Temperaturen oder in Nährfl., die den Zusatz eines antiseptischen Mittels, z. B. $K_2Cr_2O_7$ oder Gentianalviolett, erhalten haben, abzuschwächen. Aber diese Abschwächung besitzt nur eine sehr geringe Beständigkeit. Mit den so abgeschwächten Bacillen angestellte Immunisierungsverss. verliefen resultatlos, ebenso auch mit den Kulturen, welche dem Vorgange der natürlichen Abschwächung anheimgefallen waren (z. B. mit Agar-Kulturen der Diphtheriebacillen). Das Toxalbumin der Diphtheriebacillen besitzt ebenfalls keine immunisierende Kraft. Anders aber gestalteten sich die Verhältnisse, als statt der Toxalbumine die durch CHAMBERLAND'sche Filter oder durch einstündige Erhitzung auf 55° keimfrei gemachte Kulturfl. selbst benutzt wurde. Die hiermit geimpften Tiere zeigten schon eine entschieden erhöhte Resistenz gegen die Wirkung der virulenten Bakterien. Erst als die Nährfl. eine Stunde auf 65—70° erwärmt wurde, wirkte sie immunisierend; 10—20 ccm — je nach der Gröſse des Tieres — einer drei Wochen alten, in dieser Weise präparierten Bouillonkultur der Diphtheriebacillen Meerschweinchen unter die Bauchhaut gespritzt, genügen, um das Tier gegen die nachfolgende subkutane Impfung mit virulenten Bakterien zu immunisieren. Die Infektion mit den letzteren darf frühestens 14 Tage nach der Ausführung der Schutzinjektion geschehen. Das von den Diphtheriebacillen erzeugte eigentliche Gift, die toxisch wirkende und die immunisierende Substanz, sind zwei verschiedene Körper. Die erstere wird durch Temperaturen von 55—60° ihrer spez. Kraft beraubt, die letztere verträgt erheblich höhere Hitzegrade. Auf 100° erwärmte Kulturen wirken weniger sicher als auf 90° erwärmte u. s. w., bei 66—70° hat die toxische Substanz eben ihren Einfluſs verloren, die immunisierende Substanz aber ihre Kraft noch ungeschwächt erhalten. Letztere ist therapeutisch völlig machtlos. (Bkl. **27.** 1133—35. [3/12. 90.] Königsberg.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

M. Rubner, *Stoffzersetzung und Schwankung der Luftfeuchtigkeit.* Die Wasserdampfausscheidung hängt auſser von einer Reihe von äuſseren Bedingungen von zahlreichen inneren Zuständen der Organismen, von denen Vf. die wesentlichsten Beziehungen experimentell dargelegt hat (**91.** I. 38), ab. In vorliegender Abhandlung hat Vf. die Frage aufgeworfen, ob feuchtes oder trockenes Klima einen Einfluſs auf die Stoffzers. im Körper haben. ob also unter bestimmtem Wechsel von Feuchtigkeit Eiweiſs- oder Fettzers. sich nachweisbar ändert. Die Verss. sind unter verschiedenen Verhältnissen der Ernährung bei einem Hunde angestellt worden, und zwar immer gleichzeitig unter Bestimmung der Gröſse des ausgeschiedenen Wasserdampfes. Aus der CO_2-Ausscheidung bei der Atmung, der C-Ausscheidung von Harn u. Kot läſst sich die Gesamtkohlenstoffausscheidung berechnen. Die Eiweiſszers. ergiebt sich aus den mit dem Harne ausgeschiedenen N und jenem, der auf die Ausscheidung mit Kot entfällt. Letzterer wurde in mehreren Fällen direkt bei dem Hunde durch Abgrenzung mit Knochen bestimmt. Das Tier wurde im Hungerzustande, bei Fütterung mit Fett und mit Fett und Fleisch beobachtet. Zieht man von der Gesamtkohlenstoffausscheidung den aus zersetztem Eiweiſs stammenden Kohlenstoff ab, so verbleibt der aus der Verbrennung von Fett herrührende Kohlenstoff übrig. Die Verss. führten zu dem Schlusse, daſs die Schwankungen der Luftfeuchtigkeit keinen sicher nachweisbaren Einfluſs auf die Eiweiſs- und Fettzers. ausüben. (AH. 243—254. Marburg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Rubner, *Thermische Wirkungen der Luftfeuchtigkeit.* Vf. trennt die Frage über

die thermische Wirkung der Luftfeuchtigkeit 1) in den Nachweis, in wieweit letztere die Gesamtwärmeproduktion ändert, u. 2) in den Nachweis, in wieweit die Wege der Wärmeabgabe eine Änderung erleiden. Die Verss. wurden mittels des schon früher beschriebenen Kalorimeters ausgeführt. Der Einfluſs wechselnder Luftfeuchtigkeit auf die Gesamtwärmeproduktion läſst sich dahin zusammenfassen, daſs bis zu Temperaturen von 20° u. wohl noch darüber die Zunahme der Feuchtigkeit eine äuſserst geringfügige Verminderung der Wärmeabgabe herbeiführt. Trockene wie feuchte Luft setzen also keine wesentliche Ursache für einen lebhafteren oder geringeren Stoffverbrauch u. Wärmeproduktion voraus. Wenn der Körper im Zustande überreichlicher Nahrungszufuhr sich befindet, bezw. mehr Wärme abgiebt, als durch die äuſseren, den Wärmeverlust begünstigenden Bedingungen gefordert wird, so kann bei feuchter Luft eine Vermehrung des Wärmeverlustes eintreten. Die Luftfeuchtigkeit wirkt also nicht in allen Fällen gleich; ihre Wirkungen sind, quantitativ betrachtet, gering, sie mögen sich aber mitunter durch die lange dauernde Beeinflussung unter gewissen Verhältnissen doch bemerkbar machen. Feuchte Luft vermehrt stets den Wärmeverlust durch Leitung u. Strahlung. Als Mittelwert hat sich für den Übergang von absoluter Trockenheit zu feuchterer Luft pro 1°/₀ Änderung der Feuchtigkeit eine Variation der Wärmeabgabe um 0,295°/₀ ergeben; von der Grenze 75—80°/₀ relativer Trockenheit für 1°/₀ um 0,325 und für 50—25°/₀ um 0,337°/₀. — Schlieſslich werden noch die Ursachen vermehrter Strahlung und Leitung und die Empfindungen bei „feuchter Kälte“ u. „feuchter Wärme“ erörtert. (AH. **11.** 255—92. Marburg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Otto Studtmann, *Untersuchungen über die natürliche Beleuchtung in den städtischen Schulen zu Göttingen.* Vf. bespricht die mangelhafte Beleuchtung als Entstehungsursache der Myopie und begründet die hygienischen Ansprüche an die Beleuchtung von Schulzimmern, denen zufolge man im allgemeinen zu verlangen hat, daſs selbst der ungünstigst gelegene Platz auch bei trübem Wetter noch so viel Licht empfange, daſs dem Schüler ohne übermäſsige Anstrengung der Augen die Arbeit möglich ist. Dieser Bedarf an Helligkeit ist von H. COHN auf ein Minimum von 10 Meterkerzen (MK.) festgestellt. Alsdann werden die Methoden (Helligkeitsmessung mittels des WEBER'schen Photometers u. Raumwinkelmessers, RW., beschrieben, mit denen die Unterss. ausgeführt worden sind. In sämtlichen Schulen wiesen die guten Plätze einen RW. von 500—1000 Quadratgraden auf. (AH. **11.** 293—324. Göttingen. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

R. Rubner, *Beitrag zur Lehre von den Wasserbakterien.* Vf. hat bei einem Kesselbrunnen durch direkte Beobachtungen festzustellen gesucht, welche Grenzwerte des Keimgehaltes das W. erreicht, wenn dasselbe in dem völlig unbenutzten Brunnen der Ruhe überlassen wird. Das W. von 9—10° Temperatur wies sechs Monate hindurch einen ziemlich gleich bleibenden Keimgehalt auf, welcher von der Temperatur der Jahreszeit nicht beeinfluſst wurde. Um zu erfahren, ob dieses Gleichbleiben der Keimzahl wirklich einem stationären Zustande entsprach, oder ob hier ein labiler Gleichgewichtszustand zwischen steter Neuerzeugung u. einem steten Absterben u. Absenken der Bakterien vorlag, wurde eine Reihe von Verss. ausgeführt, bei denen die Keimzahl des W. bestimmt, dann eine Probe desselben in einem Kolben eingeschlossen u. letzterer in das Brunnenwasser eingehängt wurde. In dem Kolben hatte sich die Keimzahl auf mindestens das Vierfache vermehrt (vgl. BRÖDTLER **89.** I. 798). Die Zunahme der einzelnen Arten der Bakterien, von denen zwei beobachtet wurden, ist keine gleichmäſsige. Man muſs annehmen, daſs in dem Brunnenwasser geradeso wie in den in dasselbe eingehängten Kolben eine beständige Vermehrung der Wasserkeime statthabe, daſs aber das Wachstum im freien Brunnenwasser durch ein gleichzeitiges Absetzen der Mikroorganismen nicht wahrnehmbar wird. Daher findet man auch

stets den Bodenschlamm der Brunnen sehr reich an Bakterien. Mit der Tiefe der Wasserschicht steigt auch offenbar der Gehalt an Mikroorganismen. Vf. hat ferner die D. der Keime festzustellen gesucht u. zwischen 1,038 u. 1,0651 liegend gefunden. Um das Sedimentieren der Keime im Brunnen nachzuweisen, wurden mehrere sterile Reagensröhrchen, die einen mit der Öffnung nach oben, die anderen mit der Öffnung nach unten versenkt. In allen Fällen haben die nach oben mit ihrer Öffnung gerichteten Glasröhren weit mehr Bakterien enthalten, als die anderen. — Dem Brunnenwasser wurde etwas steriles Fleischextrakt zugesetzt u. nunmehr die Vermehrung des Keimgehaltes geprüft. Diese schwache Anreicherung an organischen Substanzen hatte eine sehr beträchtliche vorübergehende u. eine längere Zeit währende wesentliche Zunahme der Keimzahl hervorgerufen, aber die letztere war nicht unmittelbar nach Einbringung der organischen Substanz erfolgt. (AH. **11.** 365—95. Marburg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

L. A. Nékám, *Über die Untersuchung der organischen Substanzen der Luft.* Vf. hat die UFFELMANN'sche Methode (**88.** 1324) nachgeprüft und gefunden, daſs das von jenem angewandte Verfahren, die zu unters. Luft durch eine Chamäleonlsg. zu leiten, keinen brauchbaren Index für die Menge der organischen Substanzen der Luft abgiebt. Das Verfahren ist nicht einmal für relative Bestimmungen verwendbar, weil die Chamäleonlösung sich auch spontan zers., so daſs der O-Verlust bei Luftunterss. nicht ausschlieſslich auf die organischen Stoffe bezogen werden kann. Dann aber oxydiert auch die $KMnO_4$-Lösung die letzteren selbst bei ganz langsamer Aspiration nur unvollständig, denn die durch ein bis zwei u. sogar mehrere Chamäleonschichten geleitete Luft zersetzt noch immer weiter $KMnO_4$. Diese Zers. geht aber schlieſslich mit der aspirierten Menge der Luft nicht parallel. (AH. **11.** 396—409. Budapest. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Joseph Tils, *Bakteriologische Untersuchung der Freiburger Leitungswässer.* Vf. hat vor allen Dingen eine systematische Trennung der in den Freiburger Leitungswässern vorkommenden Spaltpilze vorgenommen. Das Freiburger W. ist Quell-, bezw. Grundwasser; von den drei Leitungen ist die eine eine Tagwasserleitung. Es gelang, 59 verschiedene Spaltpilzsorten zu isolieren und darunter vier, welche bis jetzt unbekannt waren. Am häufigsten fanden sich Mikrococcus candidus, versicolor, der weiſse Streptococcus, der weiſse, gasbildende, verflüssigende Bac., Wurzelbac., B. fluoresc. liquef., B. pyocyaneus, B. fluoresc. putridus. In der Tagleitung (Herderner-Leitung) wurde sogar der Staphyloc. pyogenus aureus beobachtet. Vf. faſst seine Untersuchungsresultate dahin zusammen, daſs je nach der Anlage einer Wasserleitung der Spaltpilzgehalt des W. wesentlichen Schwankungen unterworfen ist, und zwar um so gröſser, je mehr die Leitung dem Wechsel der Lufttemperatur ausgesetzt ist. Auch in den besten Leitungswässern finden sich ständig Spaltpilze, deren verschiedene Arten noch nicht hinlänglich genau genug bekannt sind, um eine vollständige systematische Zusammenstellung derselben zu geben. Auſser den bisher im W. nachgewiesenen pathogenen Mikroorganismen kommen auch noch andere gesundheitsschädliche in demselben vor (Staphyloc. pyog. aureus). Die vier neuen Bakterienarten nennt Vf.: 1. Bac. tremelloides, 2. cuticularis, 3. fleischfarbiger Bacillus und 4. Bac. filiformis. Diese letzteren werden genau beschrieben. — Exquisit anaerobe Bakterien kamen nur sehr vereinzelt oder im allgemeinen gar nicht vor. Zu erwähnen ist noch, daſs der Bac. tremelloides von SCHOTTELIUS im Caverneninhalt phthisicher Lungen aufgefunden worden ist. (ZH. **9.** 282—322. [Febr.] 28/12. 90. Freib. i/B. Hygienisches Institut.) PROSKAUER.

Hugo Michaelis, *Prüfung der Wirksamkeit von Staubrespiratoren.* Hierzu fehlt es augenblicklich noch an Methoden. Vf. hat, um diesem Mangel abzuhelfen, einen Apparat konstruiert, welcher vor allen Dingen die wichtigsten Momente der

Prüfung berücksichtigt: 1. ob und in welchem Grade der Respirator den Staub bei der Inspiration zurückzuhalten vermag, und 2. welchen Widerstand derselbe der Inspiration entgegensetzt, d. h. in welchem Grade den Lungen eine über ein bestimmtes Maſs hinausgehende Arbeitsleistung zugemutet wird. (ZH. **9.** 389—94. 28/11. Berlin.) PROSKAUER.

Heinrich Wicke, *Die Dekortikation des Getreides und ihre hygienische Bedeutung*. Die Unterss. beschäftigen sich mit der Frage der Ausnutzungsfähigkeit des aus enthülstem u. nicht enthülstem Roggen hergestellten Schrotbrotes; Vf. hat die Verss. an sich selbst durchgeführt. Besonders berücksichtigt wurde der nach dem UHLHORN'schen Verfahren dekortizierte Roggen. Letzteres beruht darauf, daſs der zu schälende Roggen zunächst durch die bekannten Maschinen (Sandcylinder, Aspirator u. Trieur) von verunreinigenden Beimischungen befreit, alsdann mit ca. 3 % W. angefeuchtet wird, um die Holzfaserhülle zu erweichen, worauf er den die Holzfaser ablösenden ersten Schälgang passiert. Die Faser wird durch Aspiratoren abgeblasen. Nach dieser Vorbehandlung wird das Korn vermahlen. Vf. fand im

Brot aus geschältem Roggen		aus ungeschältem Roggen	im Schälabfall
Eiweiſs	11,43	12,19	10,31 %
Fett	1,05	1,23	1,79
Stärke	84,08	82,70	73,90
Cellulose	1,10	1,60	8,80
Asche	2,34	2,27	5,19

Bei Brot aus dekortiziertem Mehl findet eine geringere Säurebildung im Kot und Harn statt, wie bei nicht dekortiziertem Zustande. Der Harnsäuregehalt des Harnes nahm bei Kleienbrot um fast 70 % zu, auſserdem gehen aus dem Darme Buttersäure und Essigsäure in den Harn über. Resorbiert werden vom

	Trockensubstanz	Eiweiſs	Fett	Stärke
dekortizierten Brote	83,6	74,3	78,8	86,5 %
nicht dekortizierten Brote	79,1	67,0	57,0	87,3 „

Hieraus folgert Vf., daſs derjenige, welcher nicht dekortiziertes Getreide, bezw. Brot genieſst, nicht allein die 5 % Kleienabfall und Schalen (welche beim Dekortizieren sich ergeben, und welche er mehr genieſst, als jemand, der Brot aus entschältem Korn aufnimmt) vollkommen unverwertet aus dem Darmkanal ausstöſst, sondern daſs er sich auch dadurch schädigt, daſs die mitgenossenen spitzen und unverdaulichen Hülsen die Resorption der übrigen Nahrungsstoffe verhindern. Er verliert nicht weniger als 9 % an der Resorbierbarkeit aller Teile, über $^1/_5$ des an sich in Vegetabilien resorbierbaren Eiweiſses, $^1/_4$ der Fettstoffe und 4 % der Stärke. Hieraus erklärt sich die schlechte Ausnutzung des Pumpernickels und Schrotbrotes. Die Ausführung der Dekortikation ist in nationalökonomischer Beziehung entschieden vorteilhaft und empfehlenswert, namentlich für solche Gegenden, in denen herkömmlicher Weise Brot aus ganzem Korn konsumiert wird. Verss. von RUBNER, welche Vf. mitteilt, haben für die Bedeutung des Cellulosegehaltes des Brotes ergeben, daſs die feste äuſsere Cellulosehülle schwerer verdaulich ist, als die innere Hülle, und sich überhaupt nicht zur Vermahlung in Mehl eignet. Die Ausnutzung des Brotes ist von seinem Cellulosegehalt und der physikalischen Form der eingeführten Holzfaser abhängig; die genügend fein zerkleinerte und vermahlene Cellulose ist zum Teil verdaulich. Die Cellulose bestimmt schon in geringen Mengen den Modus der Ausnutzung des Brotes, doch ist diese nicht direkt proportional dem Gehalt an jener. Ähnlich wie bei den übrigen Faktoren nimmt auch der Eiweiſsverlust bei der Ausscheidung gradatim mit dem erhöhten Gehalt an Cellulose in der Einfuhr zu. Der groſse N-Verlust beginnt stets, sobald nicht genügend zerkleinerte oder verholzte,

d. h. für die Verdauungssäfte unangreifbare Cellulose in der Nahrung eingeführt wird; er hängt eben von der Feinheit des Mehles und dem Grade der Ausmahlung ab. So beträgt er bei feinstem Mehl 20,7 %, Mittelmehl 25 %, Wheat meal flour 22—30%, Pumpernickel 33%. (AH. **11**. 335—64. Marburg. Hygienisches Institut.)

PROSKAUER.

W. Hesse, *Über Sterilisierung der Kindermilch.* Vf. hat von neuem mit seinem früher beschriebenen Apparat (DMW. 1888. No. 22) neue Sterilisierungsverss. angestellt u. dazu eine mit Gartenerde (welche bekanntlich widerstandsfähige Sporen enthält) u. Kartoffelschalenstückchen versetzte Milch benutzt. Erst nach 8 Stdn. langer Einw. des strömenden Wasserdampfes auf zum K. erhitzte Milch blieb ein Teil der Versuchsproben dauernd keimfrei. Selbst diskontinuierliches Sterilisieren solcher Milch war ohne Erfolg. Dagegen lässt sich gewöhnliche Milch steril machen, wenn sie nach Erwärmung auf 100° C. noch $1^3/_4$ Std. lang der ununterbrochenen Einw. des strömenden Wasserdampfes ausgesetzt bleibt. Für die Herstellung sterilisierter Kindermilch im Grofsen u. für den Verkehr mit derselben mufs man Folgendes beachten: Nur die besten, bestgehaltene und trocken gefütterte, gesunde Kühe liefern eine gute, bekömmliche, zur Sterilisierung geeignete Kindermilch. Die zu sterilisierende Milch mufs reinlich gehandhabt werden, um den Zutritt widerstandsfähiger Bacillensporen thunlichst zu verhindern. Sie sollte möglichst sofort nach dem Melken, am geeignetsten in mit Patentverschlufs verschlossenen $^1/_2$ Liter Glasflaschen, sterilisiert werden. Ist die sofortige Sterilisierung unausführbar, so ist die Milch ohne Verzug möglichst abzukühlen; doch dürfen dann zwischen der Gewinnung der Milch und dem Sterilisieren höchstens einige Stunden liegen. Um den Flaschensprung beim Sterilisieren zu vermeiden, mufs, wenn man nicht Steingutflaschen verwenden will, entweder für allmähliche Erwärmung der — zu etwa $^4/_5$ gefüllten verschlossenen — kalt eingebrachten Flaschen gesorgt oder es müssen Flaschen mit Milch bereits vorgewärmt in den Apparat gebracht werden. Letzterer Weg bietet die Vorteile, dafs in dem Mafse die Sterilisierung beschleunigt und die ursprüngliche Farbe der Milch erhalten wird, als die Temperatur der Milch bei der Vorwärmung schnell dem K. nahe kommt. Bei Verwendung des Apparates vom Vf. mufs jede Flasche für sich in eine Blechbüchse gesteckt werden. Im Apparat ist die Milch zunächst bis zum K. zu erwärmen; der Zeitpunkt, in dem dies erreicht wird, ist durch ein Thermometer zu bestimmen, und zwar in an einer für die Erwärmung ungünstig gelegenen Stelle des Apparates. Nachdem die Milch den K. erlangt hat, ist sie noch $1^3/_4$ Stdn. lang dem ungeschwächten Dampfstrome auszusetzen. In weifsen Flaschen aufbewahrte Milch ist dem Einflusse des Lichtes zu entziehen. Nach dem Sterilisieren ist jede Flasche zu plombieren, mit Datum zu versehen und beim Verbrauch unmittelbar nach dem Öffnen auf ihren Geruch und Geschmack zu prüfen. (ZH. **9**. 360—68. 28/11. 90. Dresden.)

PROSKAUER.

Otto Hehner, *Über die Anwendung von Konservierungsstoffen bei Nahrungsmitteln.* Vf. bespricht zunächst die ihm in seiner Praxis vorgekommenen Fälle von Konservierung von Milch, Butter u. Fischen durch Borsäure und Borax und widmet darauf den Konservierungsstoffen von Nahrungsmitteln und deren Beurteilung in europäischen u. aufsereuropäischen Ländern eine eingehende Besprechung. Vf. kommt zu dem Schlusse, dafs alle Konservierungsmittel als Fälschungsmittel zu betrachten seien, ausgenommen die Fälle, wo der Zusatz von solchen Stoffen in augenfälliger Weise dem Konsumenten gegenüber deklariert werde. Bei Bier, insbesondere importiertem Bier, bei Weinen, Fruchtkonserven u. Milch beobachtete Vf. in England Salicylsäure u. Salicylate, bei Bier, Citronensaft u. Fleisch Calciumdisulfit u. SO_2, u. in neuerer Zeit namentlich Benzoësäure und Benzoate, anstatt der Salicylsäure und deren Salze. In Butter, namentlich aus der Normandie u. Belgien, fanden sich:

		I	II	III	IV	V	VI
Borsäure (kryst.)	.	0,09	0,11	0,09	0,14	0,26	0,41%
Borax (kryst.)	.	0,19	0,16	0,15	0,23	0,33	0,55%.

Bei Butter besteht das Konservierungsgemisch aus Borsäure u. Borax in stark abweichenden Mischungsverhältnissen; beiden scheint ein Teil des W. entzogen worden zu sein durch Erhitzen, so dafs dem Gemisch etwa folgende typische Zus. entspricht: W. 36,8%, B_2O_3 24,0%, $Na_2B_4O_7$ 39,2%. In norwegischen und anderen fremden Fischen, die mit Borsäure und NaCl eingesalzen waren, fand Vf. pro Kilogramm ca. 2 g H_3BO_3. (Anl. **15**. 221—26. [Dezember 1890.*] London.) HEFELMANN.

Charles E. Cassal, *Über die Verfälschung von Nahrungsmitteln mit Borsäure.* Vf. schliefst sich in allen Stücken den Thesen HEHNER's (vgl. vorstehendes Ref.) an u. greift namentlich auf die Arbeiten J. FÖRSTER's u. E. HÖTTER's, betr. der physiologischen Wirkung der Borsäure auf den menschlichen und pflanzlichen Organismus zurück. An dem Beispiele der Milch erläutert Vf., dafs durch Borsäurekonservierung 1. die natürliche Beschaffenheit verändert, 2. dafs eine Verfälschung der Qualität eintritt, wenn auch die Quantität der zugesetzten Stoffe eine Füllung, Substanzvermehrung, kaum bewirkt, 3. dafs eine Borsäurekonservierung durchaus nicht nötig ist, da Abkühlung, bezw. kühle Lagerung der Zers. ebensogut vorbeugt, u. 4. dafs eine Borsäurekonservierung in betrügerischer Absicht bei minderwertigen Produkten deren wahre Natur verdeckt u. billiger ist als die Konservierung durch Kälte. Vf. verwirft also, wie HEHNER, jeden Zusatz von Chemikalien als Konservierungsmittel für menschliche Nahrungsstoffe. (Anl. **15**. 227—30. [Nov. 1890.*] London.) HEFELM.

Pharmazeutische Chemie.

Th. Salzer, *Nochmals die Trichloressigsäure.* Aus den bis jetzt über die Frage der Chloroformbildung aus Trichloressigsäure veröffentlichten Mitteilungen (SALZER **90**. II. 830 u. 831; LANGKOPF **90**. II. 831; B. FISCHER **90**. II. 964) geht so viel hervor, dafs der Wortlaut des Deutschen Arzneibuches heifsen sollte: Die Krystalle liefern mit Natriumcarbonat bis zur Sättigung versetzt und gekocht ein Chlf. enthaltendes Destillat, oder noch besser: Trichloressigsäure werde erst durch Kochen mit Sodalsg. und nachfolgendem Übersäuern durch HNO_3 mit $AgNO_3$ getrübt. — Vf. bespricht noch die Frage vom chemischen Standpunkte, wobei nichts Neues gesagt ist. (PZtg. **35**. 684—85. 1/11. 90.) PROSKAUER.

Leo Lichtenstein, *Zur Beurteilung und Untersuchung der medizinischen Seifen.* Die sogenannten medizinischen Seifen sollen neutrale Kernseifen sein, welche, mit einem arzneilichen Vehikel versehen, die Wirk. beider zu vereinigen berufen sind Die Unters. der Seifen ist eine gleiche, ob Kern- oder Schmierseife vorliegt, nur dafs man bei letzterer noch Rücksicht auf Zusätze zu nehmen hat, die sich aber in Kernseife kaum vorfinden; sie erstreckt sich auf Gehalt an W., an Alkali und Fettsäure und auf Zusätze. Zur Bestimmung des Wassergehaltes, der bei guten Kernseifen höchstens 20 %, bei guten Schmierseifen 35—40 % betragen darf, werden abgewogene Mengen geschabter Seife mit Sand und etwas A. auf dem Wasserbade gut vermengt und nach dem Verdunsten des letzteren bei 104° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. — Zur Alkali- und Fettsäurebestimmung werden 20 g der Seife in einer Porzellanschale mit 100 ccm Normalsalzsäure zersetzt. Man fügt eine abgewogene Menge Paraffins hinzu, läfst erkalten, hebt den Paraffinkuchen, welcher die Fettsäuren enthält, ab, reinigt ihn mit Fliefspapier von anhängender Feuchtigkeit, trocknet bei höchstens 50° bis zum konstanten Gewicht und erhält so nach Abzug des Paraffins den Gehalt der Seife an wasserhaltigen Fettsäuren. Um die wasserfreien Säuren zu

erhalten, zieht man von der gefundenen Menge 3,25 g ab, da die meisten Fettsäuren im Mittel diesen Wassergehalt besitzen. Eine gute Kernseife soll 65—70% Fettsäureanhydrid enthalten. — Die vom Paraffin abgetrennte Lsg. wird mit Normalalkali titriert, woraus man zunächst die zur Neutralisation des Alkali nötig gewesene HCl-Menge und daher auch Alkalimenge erfährt. Die gefundenen Zahlen müssen die Summe 100 ergeben, jede irgendwie gröfsere Differenz deutet auf Zusätze hin, zu denen Sublimat, Wasserglas, SO_2, Teer, Ichthyol gehören. Der Nachweis derselben geschieht einesteils nach den bekannten analytischen Methoden, anderenteils durch den Geruch. Um freies oder kohlensaures Alkali in der Seife zu ermitteln, l. man eine bestimmte Menge der Seife auf, fällt die Seife durch NaCl und titriert das Filtrat mit Säure. Ein anderer Teil der Lsg. wird eingedampft und der Rückstand mit 95%igem A. ausgezogen, welcher nur das Ätzkali l. (PZtg. **35**. 685—86. 1/11. 90. Köln. Chem.-techn. Lab. von MONHEIM u. GILMER.) PROSKAUER.

Ed. Ritsert, *Zur Glycerinfrage*. Vf. verzichtet darauf, JAFFÉ auf dessen Replik (**90**. II. 1029) nochmals zu antworten, und kritisiert in vorliegender Arbeit lediglich die Mitteilung J. LÜDTKE's (ApZ. Nr. 90) über die Glycerinprüfung. Vf. bekämpft den Schlufs LÜDTKE's, dafs es kein Glycerin gebe, das die Ammoniaksilberprobe aushalten könne, und die vom Vf. zuerst angegebene und in das Deutsche Arzneibuch aufgenommene Prüfung mit ammoniakalischer Silberlsg. erfülle ihren Zweck nicht. Vf. weist darauf hin, dafs das von LÜDTKE mit Nr. 5 bezeichnete Glycerin die Anforderungen des Arzneibuches noch übertroffen habe. Am Schlusse rügt Vf. noch, dafs LÜDTKE die Angabe Vfs. (**89**. I. 53), „reines Glycerin kann mit ammoniakalischer Silberlsg. bis zum Kochen erhitzt werden etc.", fälschlich wie folgt zitiert hat: „reines Glycerin kann mit ammoniakalischer Silberlsg. gekocht werden". — Über die Glycerinfrage hat sich Vf. auch in der Sitzung d. Pharm. Ges. in Berlin am 7/11. ausgesprochen und seine Behauptungen durch Experimente gestützt. In der Diskussion über diesen Vortrag traten sehr verschiedene Meinungen zu Tage. C. SCHACHT trat für die RITSERT'sche Probe ein, empfahl nur das Erwärmen der Mischung im Luftbade und bestätigte, dafs reine Glycerine die Probe aushielten. FINZELBERG hält die Probe für nicht einwandsfrei; er fand, dafs alle von ihm untersuchten destillierten Glycerine die Probe nicht aushielten, und bestätigte, ebenso wie SCHOLVIEN, die Angabe JAFFÉ's, dafs raffinierte Glycerine gegenüber destillierten Glycerinen ammoniakalische Silberlsg. nicht reduzierten, so dafs diese Probe gerade als Unterscheidungsmittel gute Dienste leistete. GÜNTHER fand, dafs SARG'ches Glycerin die Probe nicht aushielt, und Ggw. von As eine Silberreduktion, sofern die Probe nach der Pharm. Germ. III. ausgeführt wurde, nicht bewirkte. GÜTZKOW beobachtete, dafs die Ag-Lsg. stark reduzierenden Glycerine mit NESSLER's Reagens eine Fällung bewirkte, deren Intensität analog der durch Ag-Lsg. hervorgerufenen war. Wurde der mit NESSLER's Reagens erhaltene Nd. abfiltriert, so entstand im Filtrat auf neuen Zusatz dieses Reagens kein Nd. mehr. GÜTZKOW fand ferner, dafs Ag-Lsg. stark reduzierende Glycerine mit α-Naphtol u. H_2SO_4 (absolut frei von Nitrose) die Furfurol-Rk. zeigten, SARG's Glycerin dagegen nicht. Destillierte Glycerine gaben einen violettroten Ring bei Unterschichtung des Glycerins mit H_2SO_4, raffinierte Glycerine nur einen rötlichen Schimmer. GÜTZKOW setzt seine Verss. in Gemeinschaft mit dem Vf. fort. (PZtg. **35**. 709—11.) KEFELMANN.

Barth u. **Rumpel**, *Trional u. Tetronal*. Das Trional ist Diäthylsulfonmethyläthylmethan, $(CH_3)(C_2H_5)C(SO_2C_2H_5)_2$, und das Tetronal: Diäthytsulfondiäthylmethan, $(C_2H_5)_2C(SO_2C_2H_5)_2$. Ersteres bildet glänzende, bei 70° schm. Tafeln, löst sich in 320 Tln. k. W., ll. in A. u. Ä. Die wss. Lsg. schmeckt deutlich bitter. Das Tetronal schm. bei 85°, ist in 450 Tln. k. W. l., ll. in A. und zl. in Ä. Der Geschmack ist campherartig u. zugleich bitter. Die beiden Homologen des Sulfonals wirken eben-

falls schlaferzeugend auf den Menschen, müssen aber zur Erzielung desselben Grades von Wirkung in denselben Dosen, wie das Sulfonal, gegeben werden. F. kann als Unterscheidungsmerkmal der drei Hypnotika gelten, da das Sulfonal bei 125—126° schm. (TMon. 1890. 549; PCH. **31**. 751—52.) PROSKAUER.

Ernesto Bocchiola, *Untersuchung der Colombowurzel.* Vf. trennte die Wurzel in die Rindenschicht (äufsere Teile) und die inneren verholzten Teile u. untersuchte beide auf ihren Gehalt unl. Stoffen (*Columbin Berberin*) und Aschenbestandteilen. Die Resultate dieser Unters. vereinigt Vf. in der folgenden Tabelle, welche sich bezüglich der Kieselsäure und Phosphorsäure auf Prozente der Asche, im übrigen auf Prozente der Wurzel bezieht.

	Äufsere.	Innere.	Äufsere.	Innere.
Wasser	13	14	12	14
Asche	5	6	7	8
Ätherextrakt	0,7	0,87	—	—
Alkoholextrakt	3,89	3,86	—	—
A.-W.-Extrakt	17,96	17,80	—	—
Columbin	1,42	1,90	2,07	2,63
Desgl., nach KREMEL best.				
Berberin	0,98	1,38	2,05	1,02
Desgl., nach KREMEL best.				
Kieselsäure	1,43	0,72	20,16	10,7
Phosphorsäure an Fe_2O_3	2 95	1,45		
gebunden	14.13	7,42	6,58	1,99
Phosphors. an Alkalien u.	6,11	1,61		
alkal. Erden gebunden	5,04	12,62	9,92	21,21

Das Columbin ist also reichlicher in den inneren Teilen der Wurzel vorhanden, als in den äufseren, bei dem Berberin verhält sich das umgekehrt. (ACF. **12**. 188 bis 199. Okt. [Juni.] 1890. Turin. Pharmazeut. Lab. GUARESCHI.) SACHSSE.

Patente.

E. Beckmann, Leipzig, *Vorrichtung zur Verhinderung des Siedeverzugs und des damit verbundenen Stofsens von siedenden Flüssigkeiten.* Zur Vermeidung des Siedeverzugs etc. werden in die Heizfläche der Siedegefäfse die Wärme besser leitende Stellen, z. B. in Glaskolben oder Retorten, Warzen von sog. Schmelzglas, durch welche hindurch noch Stücke von Platindraht etc. eingeschmolzen sein können, angebracht. (Pbl. **11**. 708. DRP. 53 217. 11/9. 89.)

J. D. Riedel, Berlin, *Abscheidung von Äthyläther aus Bromäthyl.* Das von Äthyläther zu befreiende Bromäthyl wird mit etwa dem gleichen Gewicht konz. Schwefelsäure von etwa 66° B. geschüttelt, wobei der Ä. von der Schwefelsäure gel. wird, das Bromäthyl aber unverändert bleibt. Im Scheidetrichter wird letzteres von der ätherhaltigen Schwefelsäure getrennt, aus welcher durch Behandeln mit Eis der Ä. abgeschieden werden kann. (Pbl. **11**. 707. DRP. 52 982. 24/10. 89.)

Farbwerke vorm. Meister. Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Zimmtsäureäthyläther.* Zimmtsäureäthyläther, der bis jetzt nur durch Ätherisierung der Zimmtsäure gewonnen wurde, läfst sich aus Benzaldehyd direkt, ohne Isolierung der Zimmtsäure darstellen, indem man auf Essigäther, in welchem metallisches Natrium suspendiert ist, Benzaldehyd einwirken läfst. Da die Darstellung der Nitrozimmtsäure am besten durch Nitrierung des Äthyläthers der Zimmtsäure, nicht der Zimmtsäure selber, geschieht, so bietet dieses neue Verfahren eine wesentliche Ver-

einfachung der Synthese der o-Nitrophenylpropiolsäure, bezw. des Indigos. (Pbl. **11.** 849. DRP. 53671. 27/3. 90.)

M. Lange, Amersfoort, Holland, *Darstellung von geschwefeltem Oxydiphenylamin.* Die Darst. des Thiooxydiphenylamins geschieht durch Erhitzen von Schwefel mit den Salzen des Oxydiphenylamins, vorteilhaft unter Zusatz von Schwefelwasserstoff bindenden Körpern, wie Alkalien, Alkalicarbonaten und Sulfiden. In gleicher Weise gelingt die Darst. des Thiooxydiphenylamins auch durch Erhitzen von Alkalipolysulfiden mit Oxydiphenylamin. — Das Thiooxydiphenylamin soll vornehmlich als Arzneimittel dienen. Es kann aber auch zur Herstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden. (Pbl. **11.** 707. DRP. 52827. 29/8. 89.)

C. Paal, Erlangen, *Darstellung von Dihydrochinazolinen.* Die im Hauptpatent Nr. 51712 beschriebenen Chinazolinderivate entstehen auch durch Erhitzen von o-Amidobenzylanilin, o-Amidobenzyl-p-toluidin, o-Amidobenzyl-p-anisidin u. o-Amidobenzyl-p-phenetidin mit Ameisensäure. (Pbl. **11.** 607. DRP. 52647. 12/11. 89. — Zus.-Pat. zu 51712. 23/8. 89. — **90.** II. 616.*)

P. Riehm, Oberröblingen a. See, *Abscheidung und Reindarstellung von Phenolen und Kresolen aus dem Kreosot.* Zur Abscheidung und Reindarstellung des Phenols, Ortho-, Meta- und Parakresols aus den Kreosoten des Braunkohlen-, Steinkohlen- oder Holzteers werden durch Behandlung des Kreosots mit Barythydrat die Barytsalze der Phenolkörper hergestellt und letztere durch fraktionierte Krystallisation getrennt, wovon die Phenole selbst aus ihren Salzen durch Mineralsäuren abgeschieden werden. Andererseits kann die Abscheidung der einzelnen Phenole durch successive fraktionierte Neutralisationen mit Barythydrat bewirkt werden, worauf dann die krystallisierten Salze mit Mineralsäuren zers. werden. Die Löslichkeit der verschiedenen in Betracht kommenden Phenolbaryte verhält sich wie folgt: Das Barytsalz des Phenols löst sich in 40 % seines Gewichts an W. von 100° C., das Salz des Orthokresols erfordert zur Lsg. 150 %, das des Parakresols 325 % W. von 100° C. Das in siedendem W. sehr ll. Metakresolsalz bildet beim Eindampfen schliesslich eine schmierige M., die nicht krystallisiert. (Pbl. **11.** 708. DRP. 53307. 25/12. 89.)

Chemische Fabriks-Aktiengesellschaft, Hamburg, *Darstellung von Cumaron und seinem Polymeren, dem Paracumaron.* Die aus dem Schwerbenzol bei 165—175° erhaltene Fraktion wird in der Wärme mit einer dem Gehalt an Cumaron entsprechenden Menge Pikrinsäure versetzt; beim Erkalten scheidet sich das gebildete Cumaronpikrat, $C_8H_6O.C_6H_2(NO_2)_3O$, in Krystallen ab, die von der Flüssigkeit getrennt werden. Nach dem Trocknen derselben wird durch Destillation mittels Wasserdampfes mit oder ohne Zusatz von verdünnten Alkalien oder Ammoniak das Cumaronpikrat zersetzt, wobei das Cumaron übergeht, während die Pikrinsäure bezw. das entsprechende Alkalipikrat zurückbleibt. Das Cumaron dient zur synthetischen Darstellung von Chrysen u. ähnlichen Kohlenwasserstoffen (s. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, **23.** p. 84), sowie zur Gewinnung einer schellackartigen Substanz, des Paracumarons, von gleicher Zusammensetzung wie das Cumaron, welches letztere auf Zusatz von konzentrierten Mineralsäuren in das Paracumaron umgewandelt wird. Dieses dient für sich oder in seinen Auflösungen zu wasserdichtem Überzug von Holz, Papier etc.

Zur Gewinnung des Paracumarons bedarf es nicht erst der Reindarstellung des Cumarons aus dem Pikrat, sondern es genügt, die cumaronhaltige Schwerbenzolfraktion von etwa 160—180° siedend mit 10 % oder mehr konzentrierter Schwefelsäure (oder einer anderen Mineralsäure, wie Salzsäure etc.) tüchtig durchzuschütteln. Die nach kurzer Ruhe über der Säure sich absetzende Flüssigkeit wird durch Waschen mit W. und Alkali entsäuert und dann abdestilliert. Was zurückbleibt, ist das Paracumaron, das man in Form eines mehr oder weniger gefärbten durchscheinenden Harzes von muschligem Bruch erhält. (Pbl. **11.** 898. DRP. 53792. 19/1. 90.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung eines Nitrosodioxynaphtalins.* Diese Mononitrosoverb. entsteht, wenn man das durch Verschmelzen der β-Naphtol-α-monosulfosäure des Patentes Nr. 18027 zu erhaltende Dioxynaphtalin mit 1 Mol. Natriumnitrit in Gegenwart einer Säure behandelt. Dieselbe scheidet sich als rötlicher Niederschlag ab, der sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter, in Alkalien mit roter Farbe löst.

Mit Chrom oder Eisensalzen auf Baumwolle aufgedruckt, bildet der Körper intensive schwarze Lacke, die echt gegen Luft, Licht und Wäsche sind. (Pbl. **11**. 849. DRP. 53 915. 15/9. 89.)

The Clayton Anilin Co. Limited, Clayton, Manchester, *Trennung zweier isomerer Sulfosäuren des Phenyl-β-naphtylamins.* Nach den Angaben der Erfinder entsteht bei der Behandlung von Phenyl-β-naphtylamin mit Schwefelsäuremonohydrat nach dem Verfahren des Patentes Nr. 45490 nicht eine einheitliche Monosulfosäure, sondern es bilden sich zwei isomere Monosulfosäure, welche sich durch die verschiedene Löslichkeit der Ammoniaksalze trennen lassen.

Das Natriumsalz derjenigen Monosulfosäure, deren Ammoniaksalz schwer l. ist, krystallisiert in Nadeln, wahrscheinlich ohne Krystallwasser, die alkoh. Lsg. desselben fluoresziert nicht. Das Ammoniaksalz krystallisiert in Platten das Kaliumsalz in wasserlöslichen Nadeln.

Das Natriumsalz der isomeren Säure krystallisiert in Platten mit 3 Mol. Wasser, die alkoh. Lsg. zeigt eine schöne blaue Fluoreszenz. Das ll. Ammoniaksalz krystallisiert in langen Nadeln, das Kalisalz in wasserlöslichen Platten.

Die beiden Säuren dienen zur Darstellung von Farbstoffen, deren Nüancen wesentlich je nach der angewandten Säure verschieden sind. (Pbl. **11**. 849. DRP. 53 649. 12/9. 89.)

C. F. Böhringer u. Söhne, Waldhof bei Mannheim, *Darstellung von Dehydromethylphenylpyrazin.* Das durch Kondensation von β-Halogenpropionsäure, bezw. deren Ester u. Phenylhydrazin erhaltene Phenylpyrazin, $\begin{array}{l}C_6H_5.N-CO.CH_2.CH_2\\ \quad\diagdown NH______|\end{array}$, wird mittels schwach wirkender Oxydationsmittel, wie Quecksilberchlorid, in Dehydrophenylpyrazin, $\begin{array}{l}C_6H_5.N-CO.CH=CH\\ \quad\diagdown NH______|\end{array}$, und letzteres durch Methylierung in das Dehydromethylphenylpyrazin übergeführt. Dem letzteren kommen ausgezeichnete antipyretische Eigenschaften zu. (Pbl. **11**. 898. DRP. 53 834. 24/10. 89.)

C. Weigelt, Berlin, *Bereitung von Düngemitteln und Thran aus Fischen oder Fleischabfällen.* Um auch solches tierisches Abfallmaterial, welches bei der Behandlung mit Kali-, bezw. Magnesiasalzen nach dem Hauptpatent zerfallen und daher nur schwer trocknen würde, in ein trockenes Düngemittel verwandeln zu können, wird dasselbe nach der Behandlung mit den genannten Salzen mit 10—20 % Torf, Torfstreu, Torfmüll, Moorerde oder dgl. vermischt und sodann in dünnen Schichten an der Luft ausgebreitet und dadurch leicht getrocknet. (Pbl. **11**. 710. DRP. 52 834. 8/1. 90. — Zus.-Pat. zu Nr. 44 447. 17/2. 88.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co., Elberfeld, *Darstellung von Methylphenacetin.* p-Acetphenetidin wird in Xylol gelöst und zu der siedenden Lsg. die berechnete Menge (1 Mol.) Natrium hinzugefügt. Das sich unter Wasserstoffentwickelung bildende Phenacetinnatrium scheidet sich alsbald in weifsen Nadeln aus der Fl. ab und wird direkt mit 1 Mol. Jodmethyl versetzt. Die Umsetzung geht unter Bildung von Jodnatrium sofort vor sich. Zur Isolierung des Methylphenacetins filtriert man vom Jodnatrium ab, dest. im Dampfstrom zur Entfernung des Xylols, trocknet das zurückbleibende Öl und dest. schliefslich unter gewöhnlichem Druck oder im Vakuum. Bei 295—305° geht Methylphenacetin als farbloses Öl über, welches nach einigem Stehen erstarrt. Durch Ausbreiten auf Thonplatten oder durch Abpressen wird die krystallinische Masse von anhaftendem, als Nebenprodukt entstehendem Öl befreit und durch Umlösen in Ä., bezw. A. nochmals gereinigt und in Form farbloser Krystalle vom Schmelzpunkt 40° C. erhalten, welche in W. mäfsig, in ätherischen Lösungsmitteln ll. sind. Das neue Produkt soll pharmazeutischen Zwecken dienen. (Pbl. **11**. 898. DRP. 53 753. 25/2. 90.)

W. Shapleigh, Camden, New-Jersey, V. St. A., *Darstellung von Bleichlorid.* Die Darst. des Bleichlorids geschieht durch Fällen einer Bleinitratlsg. mittels Salzsäure. Behufs Oxydation der gebildeten niedrigen Stickstoff- und Sauerstoffverbb. wird sowohl während des Fällens des Bleichlorids als auch während der Auflösung des Bleies in der verd. Salpetersäure bei der Bleinitratdarstellung Luft eingeblasen. (Pbl. **11**. 706. DRP. 52 620. 16/10. 89.)

Schlufs der Redaktion: den 23. Dez. 1890.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band I. No. 3. 14. Januar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. N. Hartley, *Die Spektra des blauen und gelben Chlorophylls nebst einigen Untersuchungen an Blattgrün.* Lebende Gewebe, welche frisch u. jung sind u. deshalb das Blattgrün in unverändertem Zustande enthalten, geben weder, wie für das Chlorophyll gewöhnlich angegeben wird, einen Absorptionsstreifen bei D, noch einen in Grün, sondern nur völlige Absorption bei b und durch das ganze Ultraviolett. Das gelbe Chlorophyll hat einen deutlichen Absorptionsstreifen im Rot, der von dem des blauen Chlorophylls verschieden ist, u. die Lsgg. zeigen deutliche Fluoreszenz. Wird sehr starkes Licht auf lebende Blätter gerichtet, so wird das Absorptionsspektrum des grünen Farbstoffs schnell geändert. Durch k. absoluten A. wird blaues Chlorophyll aus frischen Blättern ausgezogen und durch Fällung mit Baryt von dem gelben Chlorophyll getrennt, welches nicht niedergeschlagen wird. Eine warme Lsg. Borsäure in Glycerin zieht das unveränderte blaue Chlorophyll aus der trocknen Bariumverb. aus. Die Lsg. zeigt zwei nahe bei einander liegende Absorptionsstreifen im Rot und einen bei B, einen bei C u. einen schwächeren bei D. Konz. Lsgg. des gelben Chlorophylls in Bzl. besitzen braune Farbe u. prächtige rote Fluoreszenz. Behandelt man blaues u. gelbes Chlorophyll mit Ameisensäure u. Ä., so entstehen zwei neue Substanzen, die Absorptionsstreifen im Grün zeigen. Der Vf. schliefst daraus, dafs da, wo diese Streifen in Chlorophyllpräparaten oder in lebenden Geweben beobachtet werden, sie durch Ameisensäure hervorgerufen seien, welche aus Formaldehyd durch Oxydation entstehe. Im intensiven Lichte fänden starke Reduktionen von CO_2 statt, der entbundene Sauerstoff könne durch die Atmung nicht schnell genug entfernt werden, und oxydiere den Formaldehyd. Das unveränderte Blattgrün hat im wesentlichen die Eigenschaften des blauen Chlorophylls, nämlich starke Absorption im Rot, die sogar stärker ist, als die im Violett oder Ultraviolett. (LChS. [20/11.*]; ChN. **62**. 280—81. 5/12. 90.) BODLÄNDER.

W. Kistiakowsky, *Zur Theorie der Beziehungen zwischen den „Phasen" ungleichartiger Systeme.* WOLCOTT GIBBS hat als „Phasen" gleichartige Teile eines ungleichartigen Systemes von Substanzen bezeichnet, in welchen sich irgend welche Wechselbeziehungen abspielen. W. u. sein Dampf sind zwei „Phasen". Zwei Lsgg. von in einander teilweise löslichen Substanzen u. ihr Dampf sind drei „Phasen". NERNST hat für solche Phasen vier Gesetze aufgestellt, die Vf. also ableitet; 1. *Flüssigkeit und deren Dampf.* Der Dampf der Fl. übt bei bestimmter Temperatur einen konstanten Druck, p = Const. aus. 2. *Flüssigkeit, Gas oder Dampf einer zweiten Flüssigkeit, die in der ersteren löslich ist* (HENRY's Gesetz). Vf. formuliert dieses Gesetz in etwas abweichender Weise wie gewöhnlich: $pc = \frac{n}{M}$, worin p der der Anzahl von Molekeln in der Volumeinheit proportionale Gasdruck, n die Anzahl der gel. Gasmolekeln, M die Anzahl von Molekeln des Lösungsmittels, c eine konstante Gröfse — der Löslichkeitskoeffizient des Gases. 3. *Lösung u. deren Dampf* (RAOULT's Gesetz). Das Verhältnis zwischen dem Partialdrucke des Dampfes vom Lösungsmittel in einer Lösung u. im freien Zustande (bei konstanter Temperatur) ist gleich dem Verhältnis der Anzahl von Molekeln des Lösungsmittels zu der gesamten Anzahl der in Lsg.

[illegible] — [illegible]

[illegible] der gegebenen [illegible] die [illegible] der [illegible] Lösungs- [illegible] Heraufminderung [illegible] der gegebenen [illegible] nicht [illegible] sondern zu irgend einem

anderen Medium, denken. Die Valeriansäure ist teilweise in W. l., setzt man ihr Benzol zu, so wird die Löslichkeit in Wasser vermindert. Vf. giebt hierfür die folgende Erklärung. Löst man in der ersten Lsg. noch b Mol. irgend einer in der zweiten Lsg. schwer l. Substanz, so wird (nach RAOULT's Gesetz) der Partialdruck des ersten Lösungsmittels vermindert:

$$p_2 = p_1 \frac{N + m}{N + m + b} \quad . \; . \; . \quad (A).$$

Damit zugleich wird (nach HENRY's Gesetz) die Löslichkeit des ersten Lösungsmittels im zweiten:

$$p_2 . c_1 = \frac{n_1}{M} \quad . \; . \; . \quad (B);$$

daraus ergiebt sich:

$$\frac{n_1}{n} = \frac{N + m}{N + m + b}$$

wo n u. n_1 die Anzahl der in M Mol. des zweiten Lösungsmittels gelösten Mol. u. $N + m$ die Anzahl Mol. der ersten Lsg. Nimmt man eine u. dieselbe Quantität der ersten Lsg. für die Zuthat von C Mol., so kann man $N + m = \frac{1}{\text{Const.}}$ setzen; $N + m$ ist (annähernd) gleich dem Gewicht der gegebenen Substanz der ersten Lsg., geteilt durch das Atomgewicht des Lösungsmittels (da m im Vergleiche zu N klein ist), d. h. $\frac{y}{\pi}$, wo y die Gesamtzahl der ersten Lsg., π das Atomgewicht des Lösungsmittels. Hieraus:

$$\frac{y}{\pi} = \frac{1}{\text{Const.}} \quad . \; . \; . \quad (C);$$

$$b = \frac{x}{\mu},$$

wo x die Gesamtzahl u. μ das Mol.-Gewicht, daher:

$$\frac{n}{n_1} = \text{Const.} \left[\frac{1}{\text{Const.}} + \frac{x}{\mu}\right]$$

oder:

$$\frac{n - n_1}{n_1} = \frac{x}{\pi} \text{ Const.}$$

oder:

$$\text{Const.} = \frac{n - n_1}{n_1} . \frac{\mu}{x} \quad . \; . \; . \quad (D),$$

wo $n - n_1$ die Löslichkeitsverminderung, d. i. Δn. Für die Bestimmung des Mol.-Gewichtes hat man aus der Gleichung (C) die Konstante und nach (D) das Mol.-Gewicht:

$$\mu = \frac{\text{Const.} \; x . n_1}{n - n_1}$$

zu berechnen. (Ž. **22**. I. 469—73. 25(13)/9*. 90. Leipzig.) JANEČEK.

W. Kistiakowsky, *Die Geschwindigkeit der Bildung zusammengesetzter Äther unter dem Einflusse unorganischer Säuren.* (Vorl. Mitt.). Für Unters. der Esterifikationsgeschwindigkeit wurden Bedingungen gewählt, bei welchen die Rk. nach der Gleichung: $\frac{dx}{dt} = (a - x)\, k - x k_1$ verläuft, worin a die Menge der genommenen org. Säure, x die des entstandenen Äther, t die Zeit, k u. k_1 die Reaktionskoeffizienten der Ätherbild. u. Zers. bedeuten. Solche Bedingungen sind größerer Überschuß an

A. und W. im Verhältnisse zur organischen Säure. Von unorganischen Säuren wurde weniger oder ebensoviel als von organischen Säuren genommen. Zur Berechnung der Reaktionskonstanten wurde die Gleichung integriert, u. zur Bestimmung der Integralkonstanten $t = 0$, $x = 0$ gesetzt, endlich der bequemen Form der Gleichung zu Liebe die Bedingungen des Gleichgewichtes zwischen den Ätherbildungs- u. -zersetungsreaktionen $0 = (a-\xi)\, k - \xi k$ eingeführt, worin ξ die am Schlusse der Reaktion entstandene Äthermenge bedeutet. Auf diese Weise entwickelt Vf. folgende Gleichungen:

$$\text{I. } k + k_1 = \frac{1}{t}\, lg\, \frac{\xi}{\xi - x}$$

$$\text{II. } k = \frac{\xi}{at}\, lg\, \frac{\xi}{\xi - x}$$

$$\text{III. } k_1 = \frac{a-\xi}{at}\, lg\, \frac{\xi}{\xi - x}.$$

Die Berechnung geschah meist nach I. Bei der Unters. wurde die pipettierte Mischung mit Baryt titriert. Die Rk. selbst wurde im mit paraffinierten Korken verschlossenen Glaskolben im Ostwald'schen Thermostat bei 25° vor sich gehen gelassen. Vf. schritt zunächst zur Unters. der Einw. von W. auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Es zeigte sich, daſs bei unveränderter Menge organischer Säure u. A. u. unveränderter Konz. der unorganischen Säure die Summe der Konstanten $k + k_1$ mit zunehmender Wassermenge abnimmt. Bei der weiteren Unters. des Einflusses unorganischer Säuren auf die Esterifikationsgeschwindigkeit zeigte sich, wie zu erwarten war, daſs dieselbe dem elektrischen Leitungsvermögen der Säuren bei den gegebenen Verbb. proportional sei. Verss. über die Esterifikationsgeschwindigkeit verschiedener organ. Säuren u. Alkohole unter dem Einflusse von Salzsäure sind im Zuge. Endlich studierte Verf. die Gleichung des Reaktionsendes $0 = (a-\xi)k - \xi k_1$. Man kann dieser Gleichung die Form: $k = \frac{\xi}{a}$ geben, d. h. das Verhältnis der in die Rk. eintretenden zu der ursprünglich verwendeten Säuremenge ist eine für die gegebenen Bedingungen konstante Gröſse. Diese Unterss. führte Vf. mit Ausschluſs von unorganischen Säuren durch. (Ž. **22**. I. 474—76. Leipzig. Ostwald's Lab. 25[13]/9.* 90.) Janeček.

L. H. Friedburg, *Relative Intensität der chemischen Kraft.* Vf. betrachtet die chemische Kraft als abhängig von dem Atomgewichte, der Valenz u. der Richtung der Kraft zwischen den Atomen (vergl. Naumann **90**. I. 663). Aus diesen Gesichtspunkten wird zunächst abgeleitet, daſs die Kraft, welche zwei N-Atome im Molekül zusammenhält, trotz der Dreiatomigkeit des N nicht das Dreifache von der Kraft ist, welche zwei einatomige H-Atome zu einem Molekül vereinigt, denn die drei Affinitäten des N wirken nicht in der Richtung der Linie, welche die Schwerpunkte beider Atome verbindet, wie das bei dem H der Fall ist. Ist die chemische Kraft das Resultat von Ätherschwingungen, welche mit Elementaratomen in Berührung kommen, so ist es klar, daſs diese Kraft leichter die leichteren Atome als die schwereren zusammenhalten wird. Findet die Kraft drei Angriffspunkte in dem N-Atome u. nur einen in dem H-Atome, so sieht man die Möglichkeit, daſs das N-Molekül weniger fähig ist, chemische Kräfte zu enthalten, als das H-Molekül. Ähnliche Betrachtungen gelten auch für das O- u. das schwerere S-Molekül. Letzteres ist weniger reaktionsfähig, als ersteres, CO_2 entsteht leichter als CS_2. Auch die Stabilität einer chemischen Verb. wird von diesen Verhältnissen beeinfluſst, wie am Ammoniak und Chlorstickstoff gezeigt wird. Das H-Atom ist vierzehnmal leichter, als das N-Atom, u. wird daher nicht im Stande sein, die Valenzen des N von ihrer ursprünglichen Richtung abzulenken. Die drei H-Atome des NH_3 sind daher symmetrisch zu dem N-Atome angeordnet. Die viel schwereren Cl-Atome des Chlorstickstoffes beeinflussen

die Richtung der Valenzen des Stickstoffes. So entsteht eine Verb., in welcher die Cl-Atome sich nahe genug sind, um ein Cl-Molekül bilden zu können u. in welcher außerdem die Valenzen des N die Neigung haben, ihre ursprüngliche Richtung wieder anzunehmen, u. sich mit einem anderen, ebenso sich verhaltenden N-Atom zu einem Molekül zu vereinigen. Viele Verbb., wie die Diazoverbb., enthalten die N_2-Gruppe in einem $^2/_3$ molekularen Zustande, u. es ist daher zu verstehen, warum dieselben den Stickstoff so leicht im molekularen Zustande entwickeln. Sauerstoff im halbmolekularen Zustande, O—O, zeigt die Neigung, den molekularen Zustand unter Explosion wieder herzustellen. Sauerstoffmoleküle enthalten dipolare Atome, welche freie Rotation um eine Valenzaxe gestatten. Diese Rotation besteht in dem trivalenten Stickstoffe nicht. Man kann annehmen, daſs, wenn diese Rotation plötzlich dadurch aufgehalten wird, daſs der O anfängt in Verb. zu treten, Licht und Wärme entstehen. (JAm. **12.** 292—97. Sept. 1890.) SACHSSE.

M. Le Blanc u. **A. A. Noyes**, *Über vermehrte Löslichkeit, Anwendung der Gefrierpunktbestimmungen zur Ermittelung der Vorgänge in Lösung.* Das von NERNST abgeleitete Gesetz (**89.** II. 677, vgl. auch NOYES **90.** II. 866) wonach die Löslichkeit eines Salzes abnimmt, wenn man ein zweites gleichioniges hinzufügt, scheint in einigen Fällen eine deutliche Ausnahme zu erleiden. So nimmt die Löslichkeit von KNO_3 durch Zusatz von $Pb(NO_3)_2$ zu, u. umgekehrt steigt auch die Löslichkeit des zweiten beim Zusatz des ersten Salzes. Die Annahme, daſs eine Vereinigung der Moleküle beider Stoffe in Lsg. stattfindet, liegt nahe, um das auffällige Verhalten zu erklären. Um dies in Evidenz zu setzen, haben Vff. die Gefrierpunktserniedrigungen gemessen, welche in einer Lsg. von KNO_3 durch Zusatz von $Pb(NO_3)_2$ erzeugt werden, u. thatsächlich konstatiert, daſs dieselbe bedeutend geringer ist, als sie sein würde, wenn beide Stoffe in Lsg. unverbunden existieren würden. Zusatz von $NaNO_3$ hingegen zu $Pb(NO_3)_2$ erniedrigt die Löslichkeit, dem allgemeinen Gesetze entsprechend; thatsächlich war denn auch die bei Zusatz von $Pb(NO_3)_2$ zu einer Lsg. von $NaNO_3$ erzeugte Gefrierpunktserniedrigung gröſser wie bei Zusatz von KNO_3. Gegenüber Zusatz von $Sr(NO_3)_2$ verhielten sich Lsgg. von KNO_3 u. $NaNO_3$ genau wie bei Zusatz von $Pb(NO_3)_2$; thatsächlich konstatierten denn Vff. auch, daſs die Löslichkeit von $Sr(NO_3)_2$ bei Zusatz von $NaNO_3$ sinkt und bei Zusatz von KNO_3 zunimmt.

Die Unters. eines anderen Falles, bei dem ebenfalls eine Ausnahme vom Löslichkeitsgesetze vorzuliegen schien, führte zu besonders interessanten Resultaten; Quecksilberchlorid ist in mit Salzsäure angesäuertem W. leichter löslich als in reinem, so daſs auf eine Zusammenlagerung der Moleküle beider Stoffe in wss. Lsg. geschlossen werden muſs. Als nun zu normaler HCl $HgCl_2$ hinzugefügt wurde, fand an Stelle eines Sinkens sogar ein Steigen des Gefrierpunktes statt, woraus hervorgeht, daſs mehrere Moleküle HCl sich mit dem $HgCl_2$ zusammenlagern. Durch Kombination der hier erhaltenen Resultate mit der Unters. des Leitungsvermögens dieser Lsgg. u. der Geschwindigkeit, mit welcher Methylacetat in ihnen katalysiert wird (bekanntlich eine der Anzahl H-Ionen proportionale Gröſse) ergab sich die Existenz verschiedener Chlorquecksilberwasserstoffsäuren ($HClHgCl_2$, sowie auch $2HCl\,2HgCl_2$) als sehr wahrscheinlich. Ähnlich wie HCl verhielt sich NaCl, ganz anders dagegen KCl. — Auch Kupferchlorür löst sich in verd. Salzsäure, ohne den Gefrierpunkt der Lsg. merklich zu ändern, so daſs auf eine Verb. Cu_2Cl_2HCl oder CuClHCl geschlossen werden muſs.

Fügt man zu einer $^1/_2$ normalen Cyankaliumlsg. successive zunehmende Mengen von Cyansilber, so steigt bis zum Zusatz von $^1/_4$ Mol. der Gefrierpunkt, um bei weiterem Zusatz zu sinken und nach Zusatz von $^1/_2$ Mol. sich wieder dem ursprünglichen Werte zu nähern. Die Erklärung ist einfach die, daſs in der ersten Phase sich die Verb. $K_2Ag(CN)_3$ bildet und in der zweiten sich groſsenteils einfach AgCN hinzuaddiert (wodurch keine Änderung des Gefrierpunktes bewirkt werden würde, u.

zum geringeren Teile gleichzeitig von der ersten Verb. ein KCN sich abtrennt, was eine Erniedrigung zur Folge hat. Eine Analogie zwischen dem Vorgange bei Zusatz von $HgCl_2$ u. HCl u. dem soeben besprochenen ist unverkennbar. — Bei Zusatz von Jod zu einer Jodkaliumlösung ändert sich der Gefrierpunkt nur wenig, und es kann eine Verb. des Jods mit dem Jodkalium nicht zweifelhaft sein, wenn auch die Zus. derselben auf diesem Wege nicht entschieden werden kann. (ZP. **6.** 385—402. 28/11. [September 1890.] Physikal. chem. Lab. Leipzig). NERNST.

G. Ciamician, *Molekulartheoretische Betrachtungen über die elektrolytische Dissociation.* Um sich eine Vorstellung über die Thatsache zu bilden, daſs gerade das Wasser als Lösungsmittel die Ionenspaltung hervorriefe, nimmt Vf. an, daſs die Sauerstoffatome des W. auf das Kation, die Wasserstoffatome auf das Anion eine Anziehung ausüben, die zum Zerfall des gel. Elektrolyten führt. Ist ein Ion frei geworden, so werden nach der Meinung des Vf. die Wassermoleküle nicht zerlegt, sondern „umgeben allseitig dasselbe gleichsam im polarisierten Zustande, indem sie dem positiven Ion die Sauerstoffseite und dem negativen Ion die Wasserstoffseite zuwenden." Eelektrolytische Dissociation kann demgemäſs nur bei gelösten Stoffen eintreten, welche einerseits nicht allzuleicht auf das Wasser einwirken, und welche aber andererseits nicht zu geringe Reaktionsfähigkeit zeigen; die ersteren werden hydrolytisch gespalten, u. bei den letzteren (Nichtelektrolyten) ist der Zusammenhalt der Atome zu groſs, um durch die Anziehung der Wassermoleküle überwunden werden zu können.

Diese Anschauung würde auch erklären, warum Verbb., die im flüssigen Zustande elektrolytisch dissociiert sind, es im gasförmigen Zustande nicht mehr zu sein brauchen, wie es z. B. bei den geschmolzenen Salzen der Fall ist. Auch die Dissociation eines einheitlichen Stoffes, wie z. B. eben der geschmolzenen Salze, läſst sich auf eine Anziehung zwischen den Ionen desselben und den unzerlegten Molekülen und dadurch bedingte Polarisation der in Freiheit gesetzten Ionen zurückführen. (ZP. **6.** 403—6. 28/11. 90.) NERNST.

Ad. Blümcke, *Über den Zusammenhang zwischen den empirischen und theoretischen Isothermen von Gemengen von mehr als zwei Stoffen.* Es wird gezeigt, wie sich die vom Vf. früher (**90.** II. 684) für ein Gemenge von zwei Stoffen aufgestellten Gleichungen verallgemeinern lassen für ein Gemenge beliebig vieler Stoffe. Die vorwiegend mathematische Behandlung des Gegenstandes läſst einen Auszug nicht zu. (ZP. **6.** 407—10. 28/11. 90. München.) NERNST.

Eduard Riecke, *Spezielle Fälle von Gleichgewichtserscheinungen eines aus mehreren Phasen zusammengesetzten Systems.* Die vom Verf. früher (**90.** II. 865) mitgeteilten allgemeinen Sätze werden zunächst auf den einfachsten Fall angewendet, daſs die Zahl der chemischen Komponenten sich auf einen reduziert. Dann können nach der GIBBS'schen Phasenregel höchstens drei Phasen (d. h. verschiedene Zustände) dieser Substanz koexistieren. Beträgt die Gesamtzahl der Phasen n, so ist die Anzahl der möglichen Tripelpunkte $\frac{n(n-1)(n-2)}{1.2.3}$, also für $n = 4$ z. B. ist die gröſstmögliche Anzahl der Tripelpunkte gleich 4 und die Anzahl der Grenzkurven (d. h. der Kurven, welche in der p, T-Ebene den der Temperatur T entsprechenden Druck p angeben, bei welchen zwei Phasen koexistent sind) demgemäſs gleich 6.

Der Phosphor ist in vier Phasen bekannt, nämlich als Gas, als Fl., als roter und als gelber P. Die Grenzkurven zwischen den verschiedenen Phasen sind in Fig. 9 gezeichnet und auf folgende Weise aus den direkten Beobachtungen vermittelt worden. Gelber Phosphor schm. unter dem Drucke einer Atm. bei 44°; aus der bekannten Volumänderung beim Schmelzen findet man mittels der CLAUSIUS'schen Formel, daſs einer Zunahme des Druckes um 1 Atm. eine Erhöhung der Schmelz-

temperatur um 0,03° entspricht u. es ergiebt sich so die Grenzkurve zwischen gelbem und fl. P. als eine von A ausgehende, gegen die p-Axe unter einem Winkel von 1,7° geneigte Gerade. Die Grenze zwischen fl. gelbem und dampfförmigem P kann nach TROOST und HAUTEFEUILLE durch die Dampfspannungsformel (Kurve $A\,B\,D$ in der Figur):

$$\log p = -2{,}7502 + 2{,}064 \log T - \frac{1530}{T}$$

dargestellt werden. Setzt man für T die absolute Schmelztemperatur des Phosphors, so findet man in dem Punkte A, welcher den Koordinaten $p = 0{,}0038$ Atm. u. $T = 317°$ entspricht, einen Tripelpunkt, in welchem also fl., fester, gelber und dampfförmiger P im Gleichgewichte sich befinden.

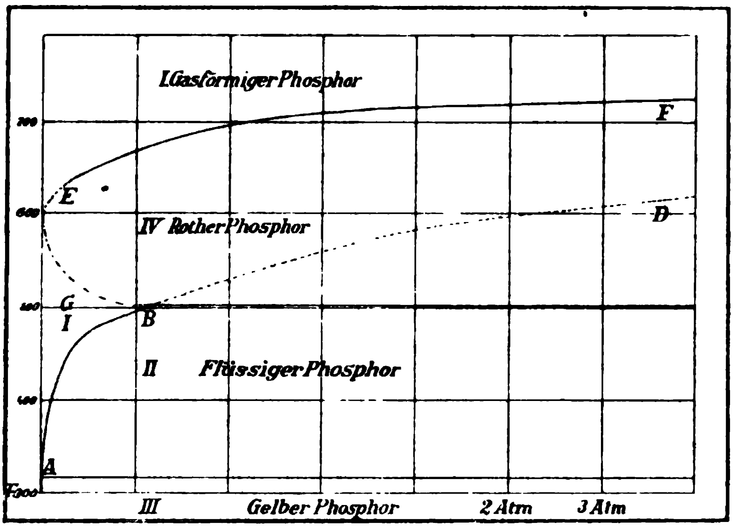


Fig. 9.

In einem zweiten dreifachen Punkte B sind fester roter, fl. u. dampfförmiger P koexistent, und ergiebt sich derselbe auf dem gleichen Wege den Werten $p = 0{,}56$ Atm. u. $T = 499°$ entsprechend. Die von B ausgehende, fast horizontale Gerade repräsentiert die Grenze zwischen rotem u. fl. Phosphor, die Kurve EF die Dampfspannung des letzteren, EB ihre (durch Extrapolation gewonnene) Verlängerung, welche unter der Tangente GB in B einmünden mufs. Das von der gasförmigen Phase eingenommene Gebiet wird von diesem (punktiert gezeichneten) Kurvenstück in zwei Teile zerlegt, die nur durch einen schmalen Streifen zusammenhängen. In dem an AB grenzenden Teile findet Sublimation des P von kälteren nach heifseren Stellen des von jenen eingenommenen Raumes statt. Die punktiert gezeichnete Kurve BD ist labil.

Der Fall, dafs zwei chemische Komponenten das System bilden, wird an den beiden Beispielen behandelt, dafs erstens die beiden Komponenten in flüssigem Zustande sich nicht gegenseitig lösen u. auch sonst nicht aufeinander einwirken, in welchem Falle die Maximalzahl der koexistierenden Phasen 4, die mögliche Anzahl der vierfachen Punkte 5 u. die Anzahl der sie verbindenden Grenzen 10 beträgt, u. dafs zweitens die beiden Komponenten ein Kryohydrat bilden, in welchem Falle nur ein Quadrupelpunkt, von einer gasförmigen, einer flüssigen u. zwei festen Phasen gebildet, sich ergiebt. (ZP. 6. 411—29. 28/11. 90. Göttingen.) NERNST.

Eduard Riecke, *Über stufenweise Dissociation und über die Dampfdichte des Schwefels.* Es werden aus den Gleichungen des thermodynamischen Potentials die Formeln für die stufenweise Dissociation eines Stoffes abgeleitet, d. h. für den Zerfall eines Moleküls in mehrere Teilmoleküle, die wiederum teilweise sich in noch einfachere zerspalten, und ergeben sich auch auf diesem Wege die bekannten Dissociationsgleichungen. Angewendet werden die Formeln auf die Dissociation des Schwefels, dessen DD. nach den Messungen von BILTZ (**88**. 1077) und SCHALL (**90**. II. 134) mit dem Druck und der Temperatur stark variiert, und dessen Moleküle wahrscheinlich bei niederer Temperatur und hohem Druck die Gröſse S_8 besitzen, bei höherer Temperatur und niederem Druck zunächst in S_6 u. S_2 sich spalten, von denen die ersteren wiederum im weiteren Verlaufe der Dissociation in drei Moleküle S_2 zerfallen. Die Berechnung der Versuchsergebnisse spricht für die Richtigkeit dieser Auffassung. Bekanntlich konnte BECKMANN (**90**. I. 516) die Existenz von S_8-Molekülen in Schwefelkohlenstoff nachweisen. (ZP. **6**. 429—36. 28/11. 90. Göttingen.) NERNST.

Ernst Beckmann, *Bestimmung von Molekulargewichten nach der Siedemethode.* In der Arbeit ist ein ungemein reichhaltiges Beobachtungsmaterial über die Erhöhung, welche der K. eines Lösungsmittels durch Zusatz einer nicht flüchtigen Substanz erfährt, und über die Verwertung derselben zur Berechnung des Molekulargewichts der letzteren niedergelegt. Die Versuche sind mit dem vom Vf. (**90**. I. 208) angegebenen Apparate ausgeführt, der inzwischen bereits zahlreiche praktische Anwendungen erfahren hat. Die nach der Siedemethode erhaltenen Resultate entsprechen vollkommen den (**88**. 1405. 1499) nach der Gefriermethode gefundenen. In Bzl., Schwefelkohlenstoff, Chlf., Äthylenbromid u. dgl. besteht bei einigen Stoffen, besonders Alkoholen, Säuren und Oximen die mehr oder minder starke Neigung, Doppelmoleküle zu bilden; in Aceton, Essigsäure, A., Äthylacetat und Äthyläther verhalten sich auch diese Stoffe normal; W. schlieſslich dissociiert die Salze elektrolytisch. Es sei besonders hervorgehoben, daſs auch Äthylalkohol Anzeichen für die Fähigkeit, die Salze teilweise elektrolytisch zu dissociieren, aufweist, worüber die Unters. jedoch noch, wie Vf. betont, durch Messung des Leitungsvermögens vervollständigt werden müſste. Allgemein läſst sich sagen, daſs auſser Aceton die nach dem Typus des Ws. zusammengesetzten Stoffe besonders groſse dissociiernde Kraft besitzen und demgemäſs auch bei der praktischen Verwendung als Lösungsmittel im allgemeinen vorzuziehen sind.

Die Berechnungen erfolgten nach der Formel:

$$M = E\frac{m}{t},$$

worin M das Molekulargewicht der gelösten Substanz, m die Anzahl Gramm, welche in der Lsg. auf 100 g des Lösungsmittels enthalten sind, und t die Siedepunktserhöhung bedeuten. E ist eine jedem Lösungsmittel eigentümliche Konstante. Anstatt m hat Vf. auch die Anzahl Gramm, welche in 100 ccm der Lsg. enthalten sind, in die Formel eingeführt und zu diesem Zwecke das Verhältnis der D. von Lsg. und reinem Lösungsmittel beim K. bestimmt. Es stellte sich jedoch heraus, daſs man für praktische Zwecke genügend genau sich der obigen einfacheren Formel bedienen kann.

Die „molekulare Siedepunktserhöhung" E läſst sich nach der Formel:

$$E = 0{,}02\,\frac{T^2}{w}$$

berechnen, worin T die absolute Temperatur des K. und w die Verdampfungswärme von 1 g Lösungsmittel bedeutet. Die Formel liefert gleichzeitig ein sehr bequemes Mittel, um mit Hilfe des Siedeapparates die Verdampfungswärme einer Fl. zu er-

mitteln, indem man die durch bekannten Molekulargehalt an fremder Substanz erzeugte Siedepunktserhöhung bestimmt. Für Äthylenbromid fand Vf. so $w = 51{,}8$ cal. In Übereinstimmung mit Rechnung und Versuch ergaben sich folgende Werte der molekularen Siedepunktserhöhung:

	E	E′		E	E′
Benzol	26,7	32,8	Äthylalkohol	11,5	15,6
Chloroform	36,6	26,0	Äthyacetat	26,1	31,4
Äthylenbromid	63,2	32,5	Äthyläther	21,1	30,3
Schwefelkohlenstoff	23,7	19,4	Wasser	5,2	5,4
Essigsäure	25,3	26,9			

Unter E' befinden sich die molekularen Siedepunktserhöhungen, welche 100 ccm des Lösungsmittels durch 1 g-Molekül fremder Substanz erfahren und natürlich aus E durch Division mit der D. beim K. entstanden sind. (ZP. **6**. 437—73. 28/11. 90. Physik.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

Ludwig Boltzmann, *Die Hypothese van't Hoff's über den osmotischen Druck vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie.* Für den auf eine Wand ausgeübten Druck eines Gases p liefert die kinetische Gastheorie den Ausdruck:

$$p = \frac{1}{t}\Sigma mu - \frac{1}{t}\Sigma mu',$$

darin bedeutet m die Masse eines Moleküls, u die Geschwindigkeit, mit welcher es gegen die Wand anfliegt, und u' diejenige, mit der es die Wand wieder verläſst, und die Summation ist auf sämtliche Moleküle zu erstrecken, welche in der Zeit t an die Wand stoſsen.

Die gleiche Überlegung, welche zu jener Formel führt, läſst sich anstellen für den Druck, welchen die Moleküle eines in einem beliebigen Lösungsmittel gelösten Stoffes auf eine Wand ausüben, welche nur für das Lösungsmittel durchlässig ist und letzteres von der Lsg. trennt, d. h. also für den „osmotischen Druck“. Nur sind in die Berechnung auſser den Wechselwirkungen zwischen Wand und den Molekülen des gelösten Stoffes noch diejenigen zwischen diesen und den Molekülen des Lösungsmittels, sowie zwischen letzteren und der Wand einzuführen. Es ergiebt sich jedoch, daſs diese für den osmotischen Druck unwesentlich sind, und auch für diesen die obige Formel gültig ist. Man findet also das Resultat: Der osmotische Druck ist genau so groſs, als ob die Moleküle des gelösten Stoffes allein in Gasform bei gleicher Temperatur den von der Lsg. eingenommenen Raum ausfüllen.

Eine kinetische Behandlung der Hydrodiffusion führt zu der schon früher (**88**. 1343) behandelten Auffassung, nach welcher der osmotische Druck als die treibende Kraft bei der Diffusion aufzufassen ist. (ZP. **6**. 474—80. 28/11. [1/11.] 90. München.) NERNST.

Orme Masson, *Beziehung zwischen dem Siedepunkt, Molekularvolum und den chemischen Eigenschaften der Flüssigkeiten.* An einer Anzahl Beispielen (chlorierten, bromierten und jodierten KW-stoffen.) wird die Gültigkeit der folgenden Beziehung nachgewiesen: Für flüssige Verbb. eines Kohlenwasserstoffradikals mit Elementen derselben natürlichen Gruppe ist der Quotient aus Molekularvolum, gemessen beim K., und der absoluten Temperatur des letzteren konstant; führt man für den gesättigten Dampf der betreffenden Verbb. die aus dem Gesetz von AVOGADRO zu berechnende DD. ein, so läſst sich obiger Satz auch dahin aussprechen, daſs für analoge Verbb. eines Kohlenwasserstoffradikals die Ausdehnung beim Übergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand gleich groſs ist. An den Oxyden, Schwefel-, Stickstoff-, Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Silicium- und Zinnverbb. lieſs sich die Gültigkeit der

in Rede stehenden empirischen Regelmäſsigkeit wegen Mangels geeigneten Beobachtungsmaterials nur unvollkommen nachweisen, auf Verbb. von Elementen, die zu den gleichen natürlichen Gruppen gehören (wie z. B. $AsCl_3$, $SbCl_3$ etc.), läſst sie sich auch nicht annähernd anwenden. Die Beziehung gilt natürlich auch bei den Kohlenwasserstoffverbb. nur angenähert, und ist der Vf. der Meinung, anknüpfend an die älteren Arbeiten von YOUNG, daſs zur strengen Gültigkeit desselben die Gleichheit des kritischen Druckes noch auſserdem erforderlich sei.

In einer Nachschrift wird durch Vergleich der besprochenen Regelmäſsigkeit mit der bekannten CLAUSIUS'schen Formel für die Verdampfungswärme die Beziehung abgeleitet, daſs für Verbb. von Kohlenwasserstoffradikalen mit Elementen derselben natürlichen Gruppe der Ausdruck $\frac{ML}{T}$, worin M das Molekulargewicht, T die Temperatur des K. und L die Verdampfungswärme bedeuten, konstant sein muſs, und an einigen wenigen Beispielen bestätigt gefunden. (PMg. [5] **30.** 412—24. Nov. 1890. Melbourne.) NERNST.

Sydney Young, *Beziehung zwischen dem Siedepunkt, Molekularvolum und den chemischen Eigenschaften der Flüssigkeiten.* Mittels des VAN DER WAALS'schen Satzes, wonach beim Vergleich zweier Substanzen bei gleichen Bruchteilen ihrer kritischen Temperaturen ihr Dampfdruck dem kritischen Druck und ihr spezifisches Volum sowohl im flüssigen Zustande wie im Zustande des gesättigten Dampfes ihrem kritischen Volum proportional sein soll, läſst sich die von MASSON (s. oben) mitgeteilte Beziehung auf Gleichheit des kritischen Druckes der miteinander verglichenen Substanzen zurückführen; sind hingegen die kritischen Drucke bei chemisch analogen Substanzen verschieden, so sind ihre Molekularvolum beim K. annähernd ihrer absoluten kritischen Temperatur direkt und ihren kritischen Drucken umgekehrt proportional. Letztere Beziehung konnte in der That an einigen Alkoholen, Äthern, halogenierten KW-stoffen. und einigen unorganischen Verbb. verifiziert werden. (PMg. [5] **30.** 423—27. Nov. 1890.) NERNST.

A. W. v. Hofmann, *Über Dissociationserscheinungen.* (B. **23.** 3303—19. 24/11. 90. Berlin. I. Univ.-Lab. — C. **90.** I. 895.) WAGNER.

H. Lescoeur, *Untersuchungen über die Dissociation von Salzhydraten und analogen Verbindungen.* (An. [6.] **21.** 511—65. — C. **90.** I. 306. 788.) ARENDT.

J. Joly, *Über die spezifischen Wärmen von Gasen bei konstantem Volumen.* Die spezifische Wärme der Luft hat bei einer Atmosphäre Druck den Wert 0,1715, bei 19,51 Atmosphären den Wert 0,1721 u. ist wahrscheinlich eine lineare Funktion der Dichte. Die spez. Wärme der CO_2 nimmt mit steigendem Drucke in noch höherem Maſse zu, als die der Luft; die des Wasserstoffes nimmt mit zunehmendem Drucke ab. Die Veränderung der spezifischen Wärmen der drei Gase mit dem Drucke steht demnach in Einklang mit dem Verhalten der Gase gegen das BOYLE'sche Gesetz. Die Verss. wurden im Dampfkalorimeter nach einer Nullmethode angestellt. (Royal Soc. [20/11.* 90.]; ChN. **62.** 263.) BODLÄNDER.

Sydney Young, *Eine neue Methode zur Bestimmung der spezifischen Volume von Flüssigkeiten und von ihren gesättigten Dämpfen.* Wird ein an beiden Enden geschlossenes und teilweise mit einer Fl. gefülltes Rohr erwärmt, so dehnt sich die Fl. aus, aber die beobachtete Ausdehnung ist kleiner als die wirkliche, weil bei der erhöhten Temperatur ein bestimmter Teil der Fl. in Gas übergegangen ist. Wäre D. des Gases bekannt, so könnte man eine Korrektur anbringen; dies ist aber nicht möglich, weil bei hohen Temperaturen u. Drucken sich D. der Gase nicht berechnen läſst. Erhitzt man andererseits den oberen Teil des Rohres, der das Gas u. einen Teil der Fl. enthält, u. kühlt den unteren auf konstante Temperatur ab, u. unter-

wirft man in einem ferneren Vers. einen gröfseren Teil des Rohres der gleichen Behandlung, so findet wieder Ausdehnung statt; aber diese Ausdehnung ist gröfser als die wirkliche, weil sich infolge der Verminderung des Raumes des gesättigten Dampfes im letzten Vers. — durch Ausdehnung einer gröfseren Flüssigkeitsmenge — sich ein Teil desselben verdichtet haben mufs. In beiden Fällen sind die nämlichen beiden Gröfsen unbekannt, u. man kann deshalb aus den beiden Gleichungen, die sich aus den in beiden Fällen gewonnenen experimentellen Daten ergeben, beide Werte berechnen. Vf. hat, auf dieses Prinzip sich stützend, eine Methode zur Bestimmung der spezifischen Volume von Fl. u. ihren Dämpfen angegeben, deren Einzelheiten in dem vorliegenden Auszug nicht mitgeteilt werden. Die Methode hat den Vorzug, anwendbar zu sein für solche Körper, die wie N_2O_4 oder Brom Quecksilber angreifen, u. auch die Untersuchung innerhalb weiter Temperaturgrenzen, bei einigen Körpern bis zum kritischen Punkt zu ermöglichen. (LChS. [20/11.* 90.]; ChN. 279—80. 5/12. 90. Bristol.)

BODLÄNDER.

H. M. Vernon, *Über das Gesetz der Diffusion von Flüssigkeiten.* Aus den Versuchen von GRAHAM berechnet der Vf. die in gleicher Zeit — 8 Tage — aus einprozentigen Lsgg. diffundierten Mengen verschiedener Salze u. findet, dafs dieselben entsprechend der kinetischen Theorie der Molekularbewegung im allgemeinen bei annähernd gleicher Temperatur um so langsamer diffundieren, je höher D. der Lsg. ist, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

	Temperatur	D.	Diffusion aus 1% Lsg. in 8 Tagen
Ammoniumdicarbonat	20,1° C.	1,0049	6,84
Kaliumchlorid	16,7	1,00697	9,37
Natriumchlorid	17,4	1,0076	7,18
Kaliumbromid	15,4	1,0077	8,77
Kaliumthiosulfat	15,3	1,0078	6,14
Kaliumchromat	15,5	1,0078	6,14
Natriumbromid	15,4	1,008	6,85
Kaliumjodid	15,4	1,0081	6,97
Kaliumsulfat	15,7	1,00839	6,09
Natriumthiosulfat	15,4	1,0084	4,73
Kaliumsulfit	15,3	1,0084	5,61
Natriumsulfat	15,5	1,0094	5,01
Natriumbromat	15,5	1,00953	5,04
Natriumcarbonat	17,6	1,00957	6,09
Natriumsulfit	15,3	1,0106	4,79
Magnesiumsulfat	18,5	1,0108	3,67
Natriumcarbonat	17,4	1,0112	4,88
Aluminiumsulfat	18,5	1,0116	2,70
Zinksulfat	18,5	1,0183	3,30

Ausnahmen von der Regel bilden Ammoniumcarbonat, Kalium- u. Natriumthiosulfat u. Aluminiumsulfat, für welche teilweise Dissociation in Säure u. Basis angenommen wird; nach GRAHAM's Verss. diffundieren zwei Substanzen, die nebeneinander in der Lsg. enthalten sind, langsamer, als wenn jede für sich in einer besonderen Lsg. enthalten gewesen wäre, u. daraus ergiebt sich, dafs auch ein dissociiertes Salz langsamer diffundieren wird, als ein nicht dissociiertes. Es ist möglich, dafs dabei die Säure in gröfseren Mengen diffundiert, als die Basis; bei der Versuchsanordnung von GRAHAM mufste ein solches Verhalten der Beobachtung entgehen, weil er das Diffusat zur Trockene dampfte u. dabei die im Überschusse diffundierten Säuren durch Verflüchtigung verloren gehen konnten. Gröfsere Abweichungen von der Regel finden sich bei Vergleichung solcher Diffusionsresultate, die

bei niederer Temperatur — etwa 10° — angestellt waren. Wenn man die Zustände der Körper in Lsgg. als ganz analog mit denen von idealen Gasen betrachtet, wäre es unerklärlich, wieso D. der Lsgg. auf die Diffusion einen Einfluſs haben sollte. Zutreffender erscheint es, die Diffusion von Lsgg. mit der von Gasen zu vergleichen, die ihrem Verdichtungspunkte näher sind. In wss. Lsg. bewegen sich die Körper wahrscheinlich in gröſseren Aggregaten, wodurch die Massenwirk. ins Spiel kommt. (ChN. **62**. 275—76.) BODLÄNDER.

T. Sterry Hunt, *Der Koeffizient der Mineralkondensation in der Chemie.* Der Vf. nimmt an, daſs chemische Verbb. unverändert nur in gasförmigem Zustande existieren, u. daſs sie bei dem Übergang in den festen u. flüssigen Zustand eine Polymerisierung erfahren. Diese Polymerisierung der chemischen Verbindungen, ihr Übergang in die Zustände, in denen die nicht organisierte Materie auftritt, bezeichnet der Vf. als „*Mineralkondensation*" u. als Koeffizienten derselben die Zahl, mit welcher die chemische Formel, die Formel des Körpers im Gaszustande, multipliziert werden muſs, um die Formel des Körpers in dem Zustande zu geben, in dem sie beobachtet wird. Um solche Koeffizienten feststellen zu können, geht der Vf. von der Annahme aus, daſs das Gesetz der Volume, daſs in gleichen Volumen gleichviel Moleküle enthalten sind, nicht nur die gasförmigen, sondern auch die flüssigen u. festen Körper beherrscht. Daraus ergiebt sich für das Molekulargewicht des flüssigen W. bezogen auf Wasserstoff gleich 1 das Molekulargewicht 214000 u. der Koeffizient der Polymerisation oder Mineralkondensation $\frac{21,400}{18}$. Als Analoga für die Auffassung der flüssigen und festen Verbb. als Polymere exemplifiziert Vf. auf die Polymerisierungsprod. der Aldehyde, Olefine etc. Die kryoskopische Methode führt nicht zu den wirklichen Molekulargewichten der Körper im festen Zustande, weil dieselben bei der Lsg. in einfachere Komponenten zerfallen und andererseits mit dem Lösungsmittel chemische Verbb. eingehen. Die kryoskopischen Bestimmungen, die MORRIS u. LOEB an l. Stärke ausgeführt haben, führen allerdings zu einer Formel $(C_{10}H_{10}O_5)_{200}$, welche mit dem aus D. der Stärke berechneten Molekulargewicht 32360 übereinstimmen; doch glaubt Vf., daſs die Formel $(C_{10}H_{10}O_5)_{200}$ der Stärke selbst, der löslichen Modifikation aber das halbe Molekulargewicht zukomme. Bei den Kohlehydraten, die annähernd das gleiche D., also das gleiche Molekulargewicht im festen Zustande besitzen, ist der Koeffizient der Mineralkondensation ein verschiedener, da das chemische Molekül der einzelnen Stoffe verschiedene Werte besitzt. Die Dimorphie erklärt Vf. durch verschiedene Gröſsen der Koeffizienten der Mineralkondensation und nimmt an, daſs die einzelnen dimorphen Mineralien, wie Pyrit u. Markasit nicht einfache Körper seien, sondern Gemische aus zweien von verschiedenem Polymerisationszustande in wechselnden Mengen; dadurch werden die abweichenden Werte erklärt, die verschiedene Autoren für D. der Mineralien erhalten haben. — Auch für die chemischen Moleküle, die Vf. von ihren Polymerisationsprodd. den mineralischen unterscheidet, ergeben sich aus den Untersuchungen über die komplexen Phosphorwolfram-, Phosphormolybdän- u. ähnlichen Säuren sehr hohe Molekulargewichte (für wasserhaltiges phosphorvanadinwolframsaures Barium 20058), u. solche Verbb. erfordern, ebenso wie Stärke u. Dextrin, sehr niedrige Koeffizienten der Mineralkondensation, um die Formel des chemischen Moleküls in die des Mineralmoleküls überzuführen. (AmCh. **12**. 565—85. New-York.) BODLÄNDER.

Walther Hempel, *Reaktionen bei hoher Temperatur und hohem Drucke.* Zur Unters. des Verlaufes von Rkk. bei gleichzeitig hoher Temp. und hohem Druck empfiehlt sich, da das Eisen schon bei schwacher Rotglut zu erweichen anfängt, die notwendige Wärme in einem starkwandigen, durch Kühlung kalt gehaltenen Gefäſse mittels des elektrischen Stromes zu erzeugen. Als unpraktisch erscheint wegen des

erforderlichen grofsen Raumes das elektrische Bogenlicht, während eine dem elektrischen Glühlicht entsprechende Einrichtung das Erhitzen in ganz kleinen, sicher widerstandsfähigen eisernen Apparaten gestattet. Ein solcher Apparat ist ein aus einem Stück Stahl gebohrter Autoklave, in welchen ein Kopf eingeschraubt werden kann. In den Kopf ist ein Ventil u. ein durch Hartgummi isolierter Poldraht eingesetzt. Der andere Poldraht ist mit der Wand des Autoklaven verbunden. Im Inneren des letzteren befindet sich eine Porzellanröhre, durch deren Mitte ein etwa 3 mm starker Kohlenstab geht, und welche zur Aufnahme der zu erhitzenden Substanzen dient. Die leitende Verb. des Kohlenstabes mit dem isolierten Poldraht u. der Autoklavenwand wird durch Kohlenstücke hergestellt. Nach Herstellung des gewünschten Druckes im Innern stellt man den Autoklaven unter W. u. verbindet die Poldrähte mit der Elektrizitätsquelle. Der Strom geht durch die Wand des Autoklaven, durch das eine cylinderförmige Kohlenstück (hin u. her schiebbar, geringe Reibung), durch den Kohlenstab, durch das andere Kohlenstück zu dem isolierten Poldraht. Es läfst sich so die Porzellanröhre von innen aus auf irgend welche Temp. erhitzen, und gestatten eingeschaltete VOLT- u. AMPÈRE-Meter, die Wirksamkeit der gesamten Einrichtung zu beurteilen. Hinsichtlich der direkten Bildung der Cyanverbb. aus Kohlenstoff u. Stickstoff ergaben vom Verf. bei Hellrotglut u. gewöhnlichem Druck bis zu 62 Atmosphären angestellte. Versuche, dafs mit zunehmendem Druck die Cyanbildung eine viel energischere wird, u. dafs Kalium in viel höherem Mafse als das Barium die Eigenschaft hat, eine direkte Vereinigung des Stickstoffs mit dem Kohlenstoff zu bewirken. Im Stickstoff wurden geglüht einerseits ein stark geglühtes Gemenge von Bariumhydroxyd (3 Tle.) und Holzkohle (1 Tl.), andererseits ein Gemenge von Kaliumcarbonat und Kohle. — Weitere Versuche hinsichtlich der Bildung von Borstickstoff unter hohem Druck ergaben, dafs unter gleichen Umständen mit zunehmendem Druck die Bildung dieses Körpers eine gröfsere wird. Es wurden zu diesen Verss. Borsäure (3 Tle.) u. Holzkohle (2 Tle.) zunächst innig gemischt u. im Porzellantiegel starker Rotglut ausgesetzt u. hierauf dieses Gemenge in dem Autoklaven in einer Stickstoffatmosphäre zu heller Rotglut bei verschiedenen Drucken (gewöhnl. Druck bis 66 Atm.) erhitzt. (B. **23**. 3388—92. 8/12. [19/11.] 90.)

WACHTER.

B. N. Tschitscherin, *System der chemischen Elemente.* I. Nach einer allgemeinen Klarlegung des gegenwärtigen Standes der Frage nach der Natur u. Klassifikation der Elemente macht Vf. geltend, dafs für die Annahme von mehr als einem Elementencyklus hinter Cäsium in MENDELEJEW's System genügender Grund nicht vorhanden ist. Die Elemente des fünften Cyclus: Didym, Ytterbium, Thorium und Uran, für welche sich wegen mangelhafter Daten ein Platz im Systeme gegenwärtig noch nicht auffinden läfst, bei Seite lassend, entwirft Vf. die folgende Tabelle (s. S. 126), worin er die durch alle Cyklen hindurchgehenden sieben Hauptreihen von den blofs in den drei letzten Cyklen auftretenden Zwischenreihen unterscheidet.

Zur richtigen Erkenntnis der gegenseitigen Beziehungen der einzelnen Glieder dieses Systemes hält Vf. die Heranziehung von Logik u. Mathematik für notwendig, da das bereits vorliegende experimentelle Material hinreicht, wenn auch nicht verkannt werden darf, dafs immerhin eine Reihe experimenteller, z. T. wichtiger Daten noch der Bestätigung bedarf. Dies im Auge behaltend, wird man strenge Genauigkeit der mathematischen Ableitungen nicht erwarten.

II. Im System der Alkalimetalle wächst mit dem Atomgewicht auch das Atomvolum, aber auch (K ausgenommen) die Dichte. Auch in den übrigen Reihen beobachtete man ein Wachsen der D. mit dem Atomgewicht, ausgenommen die ersten vier Reihen, worin man je einem Falle von Dichtenverminderung begegnet. Diese Ausnahmen des sonst allgemein zutreffenden Gesetzes werden besonderen Ursachen zuzuschreiben sein. Die Dichtenzunahme mit wachsendem Atomgewicht weist darauf

Cyklus	1	2	3	4	5	Cyklus	1	2	3	4	5
Hauptreihen	Li 7,01	Na 23	K 39,03	Rb 85,2	Cs 132,7			Zwischenreihen	Ni 58,6	Pd 106,2	Pt 194,3
	Be 9,08	Mg 23,94	Ca 39,91	Sr 87,3	Ba 136,86				Cu 63,18	Ag 107,66	Au 196,2
	B 10,9	Al 27,04	Se 43,97	Y 89,6	La 138,5				Zn 64,88	Cd 111,7	Hg 199,8
	C 11,97	Si 28	Ti 48	Zr 90,4	Ce 141,2				Ga 69,9	In 113,4	Tl 203,7
			V 51,1	Nb 93,7	Ta 182				?	Sn 117,35	Pb 206,39
		Zwischenreihen	Cr 52,45	Mo 95,9	W 183,6	Hauptreihen	N 14,01	P 30,96	As 74,9	Sb 119,6	Bi 207,5
			Mn 54,8	?	?		O 15,96	S 31,98	Se 78,87	Te 126,3	?
			Fe 55,88	Ru 103,5	Os 195?		F 19,06	Cl 35,37	Br 79,76	J 126,54	?
			Co 58,6	Rh 104,1	Ir 192,5						

hin, dafs die materiellen Teilchen, indem sie sich verbinden, einen Teil ihres ursprünglichen Volums einbüfsen. Der Quotient vom Atomvolum mit dem Atomgewicht ist für Li 1,7, für Na 1,03, für K 1,16, für Rb 0,658, für Cs 0,532. Mit Ausnahme wiederum von K nimmt also mit zunehmendem Atomgewicht auch das Gesamtvolum zu, während das Einheitsvolum abnimmt. Das Gleiche trifft in den übrigen Reihen ein mit wieder den gleichen Ausnahmen. Das beweist, dafs das dem materiellen Teilchen zugeschriebene Volum von ihm nicht ausgefüllt wird, u. dafs also das Volum als die Wirkungssphäre des Teilchens zu betrachten ist. Beim Zusammentreten derselben. mufs sich diese Sphäre natürlich schmälern, um so mehr, je mehr Teilchen zusammentreten. Angenommen, das Volum der freien Einheit sei eine ganze Zahl, so mufs sie mindestens 2 betragen, denn das Volum von Li, Na, K ist gröfser als 1. Es wird aber auch kaum gröfser als 2 sein, da alle anderen Elemente ein Volum haben, das unter 1 bleibt. Man setze also angenommener Weise das Volum der freien Einheit = 2. Es ergiebt sich dann für Li ein Einheitsverlust von 2—1,7 = 0,3 und ein Gesamtverlust von 0,3 × 7 = 2,1, also ein Volum von 14—2,1 = 11,9 = dem gefundenen Gesamtvolum des Li. Wenn der Volumverlust der Masse proportional wäre, so würde er sich für Na also berechnen:

$$x : 0{,}3 = 23{,}7;\ x = 0{,}985$$

(gef. 0,97 bis 0,98), u. der Gesamtverlust wäre 0,985 × 23 = 22,655, das giebt als wirkliches Volum 46—22,655 = 23,345 (gef. 23,7). Bei K ergeben sich die berechneten Werte für die Verluste zu 1,671 und 65,17; in der Wirklichkeit ist aber der Verlust nur halb so grofs, was zu dem Gesamtvolum von 45,415 führt. Es folgt hieraus, dafs die angenommene Proportionalität besteht, aber überdies auch noch ein weiteres, uns unbekanntes Gesetz, welches die Proportionalität auf die Hälfte herabdrückt. Das bestätigen auch weitere Beispiele. Für Rb berechnen sich die Verluste zu 3,65 u. 310,98, die wirklichen betragen annähernd $^3/_8$ davon; für Cs ist der Einheitsvolumverlust x = 5,68, der Gesamtverlust mx = 753,734, annähernd viermal so grofs als die gefundenen Werte. Bezeichnet man den Verlustkoeffizient mit h, so ist für Na: h = 1, für K: h = $^4/_8$, für Rb h = $^3/_8$, für Cs: h = $^2/_8$. Die für K

oben konstatierte Ausnahmestellung schwindet hier ganz. Das Gesetz der Proportionalität der Verluste läſst sich ausdrücken:

$$\frac{p}{p'} = \frac{m}{m'},$$

Für den Gesamtverlust P erhält man dann durch Multiplikation mit $\frac{m}{m'}$:

$$\frac{pm(=P)}{p'm'(=P')} = \frac{m^2}{m'^2}.$$

Die Formel der Verlustproportionalität kann auch lauten:

$$\frac{p}{m} = \frac{p'}{m'}, \quad \text{bezw.:} \quad \frac{p}{m} = \frac{p'}{m'} = \frac{p''}{m''} \ldots = f.$$

f bezeichnet die Wechselwirkung oder Kohäsionskraft jeder Materieeinheit beim Zusammentreten mit jeder anderen Einheit, u. p die Cohäsionskraft derselben Einheit beim Zusammentreten mit allen anderen, derselben M. angehörigen Einheiten, wobei unter Kohäsionskraft nicht bloſs das Oberflächenverhältnis der Teilchen, sondern die innere Kontraktion der ganzen M. zu verstehen ist. Es ist dann: $p = fm$, $p' = fm'$ etc. Bei anderer Kraft werden offenbar auch die Verluste anders:

$$\frac{p_1}{m_1} = \frac{p_1'}{m_1'} = \frac{p_1''}{m_1''} \ldots = f_1,$$

und das Verhältnis beider Reihen wird:

$$\frac{p}{p_1} = \frac{fm}{f_1 m_1}.$$

Das Verhältnis des Einheits- u. Gesamtverlustes zum Einheits- u. Gesamtvolum bestimmt sich aus den Formeln:

$$v = 2 - p$$
$$vm\,(= V) = 2m - P.$$

Es sind also die Differenzen der Verluste und Volume gleich, aber in umgekehrter Reihenfolge: $p - p' = v' - v$. Für die Dichte d ergiebt sich weiter:

$$d = \frac{m}{v\,m} = \frac{1}{v} = \frac{1}{2-p},$$

daher:

$$v = \frac{1}{d}$$

$$p = p - \frac{1}{d} = \frac{2d-1}{d}.$$

Da aber $p = fm$ ist, so bekommt man für das Verhältnis der Dichte zur Kohäsionskraft die Formel:

$$f = \frac{2d-1}{dm}.$$

(Ž. **20**. I. Beil. zu Heft 3. 1—26.) Janečkk.

M. Teplow, *Zur Frage der Lagerung der Elemente im Raume.* I. Eine Theorie der geometrischen Lagerung der Atome für alle Elemente und ihre Verbb. zu konstruieren ist unmöglich, wohl aber hält Vf. die Konstruktion einer Theorie der Lagerung im Raume auf Grund seiner Knotentheorie für durchführbar. Hierfür glaubt er, in den bisher (in russischer Sprache und auch in deutscher Übersetzung) erschienenen zwei Heften, worin diese seine Knotentheorie entwickelt wird, Belege genug beigebracht zu haben. In Fortsetzung der Durchbildung dieser Theorie sammelte Vf. eine weitere groſse Anzahl von Thatsachen, die damit im Einklange stehen, unter anderem gelang

es ihm, „die Spur jener Ursachen zu finden, welche die Drehung der Polarisationsebene bewirken", und kann er jetzt schon erklären, dafs diese Ursachen nichts mit den gegenwärtigen Erklärungsweisen gemein haben. Aus den früheren Publikationen des Vf.s ist bekannt, dafs seine Theorie von der Annahme ausgeht, der elektropositive Zustand sei die lebendige Kraft der Ätherschwingungen in einer der drei zu einander senkrechten Richtungen der elektronegative Zustand dagegen in den beiden anderen Richtungen. Der Stoff aller Körper (Elemente und Verbindungen) ist passiv und wird von dem aktiven Äther durchdrungen u. umspült. Die Aktivität des letzteren liegt in seiner stetigen Schwingungsbewegung. Alle Elemente lassen sich nach der Art u. Intensität des elektrischen Zustandes in eine Reihe ordnen; stofflich sind sie gleicher Natur. Je nachdem in den Atomen der Stoff längs der Axe am stärksten oder aber am schwächsten verdichtet ist, ist das daraus zusammengesetzte Element entweder elektropositiv oder elektronegativ. Auf Grund dieser Annahme entwickelt TEPLOW die Notwendigkeit einer räumlichen Lagerung der Atome, deren Details er für die verschiedensten Fälle entwickelt. Im Wasser nimmt Vf. beispielsweise 2O mit 4H verbunden an; die vier Wasserstoffe umgeben den Knoten der Ätherschwingungen, welche den aus 2O bestehenden Stiel durchdringen. In vorliegender Abhandlung entwickelt Vf. zunächst auf Grund dieser Theorie aus der Formel des Bzl. genetisch u. graphisch die Formel des Diphenylbenzins (? Red.), um daran allgemeine Betrachtungen zu knüpfen, die auch die thermischen Effekte chemischer Umwandlungen berücksichtigen. Im weiteren Verfolg dieser Ausführungen erklärt Vf. in seinem Sinne die anders unerklärlichen Gleichungen:

$$C_{12}H_{10} + C_2H_4 = C_6H_6 + C_8H_8 \text{ und } C_{14}H_{10} + C_2H_4 = C_{10}H_8 + C_6H_6,$$

ferner die Konstitution der Fumarsäure, den leichten Übergang von derselben zur Grundkonstitution der Bernsteinsäure, u. macht bei dieser Gelegenheit aufmerksam, dafs die übliche Gleichung hierfür: $C_4H_4O_4 + H_2 = C_4H_6O_4$ durchaus nicht buchstäblich genommen, d. h. nicht als einfache Wasserstoffaufnahme gedeutet werden darf.

II. Im zweiten Teile seiner Abhandlung prüft Vf. die Richtigkeit seiner Theorie an den Wismutsalzen der Oxalsäure:

1. $(C_2O_4)_3Bi_2 + 15H_2O$;
2. $2\left[(C_2O_4)_2\begin{cases}Bi\\BiO\end{cases}\right] + 3H_2O$;
3. $(C_2O_4)_3Bi_2\begin{cases}Bi\\BiO\end{cases} + 2H_2O$;
4. $(C_2O_4)_3Bi(NH_4)_3.6[C_2O_4(NH_4)_2] + 12H_2O$;
5. $(C_2O_4)_3BiK_3.2C_2O_4K_2 + 12H_2O$;
6. $(C_2O_4)_3\begin{cases}Bi\\K_3\end{cases}.4C_2O_4K_2 + 12H_2O$,

deren Konstitution in gewöhnlicher Weise zu erläutern unmöglich sei. Dabei gelangt er zu dem Schlusse, dafs die Grundkonstitution der Oxalsäure leicht eine Änderung erfahren kann, infolge deren CO abspaltbar wird; und bei weiterer Umwandlung in einen polymeren Körper tritt die Möglichkeit einer Abspaltung von CO u. CO_2 auf. „Eine solche Verschiedenheit in der Konstitution der möglichen Abkömmlinge aus der Grundform u. deren Polymer erklärt, warum das Verhältnis zwischen den CO- und CO_2-Mengen nicht immer gleich ist." Die Ableitung der Bi-Salzkonstitutionen dieser Säure führt übrigens teilweise zu Differenzen im Wassergehalte, welche Vf. durch Analysenfehler erklären zu müssen glaubt. Ref. mufs sich angesichts des Umstandes, dafs ein weiteres Eingehen in die vorliegende Arbeit, die wohl nur bei einem geringen Teile der Leser anzunehmende Kenntnis der Details der Knotentheorie vor-

aussetzt, auf diese wenigen allgemeinen Andeutungen beschränken, im übrigen auf das Original verweisend. (Ž **20**. Beil. zu Heft 4 u. 5. 1—16 u. 17—29.) JANEČEK.

C. T. Heycock und **F. H. Neville**, *Der Molekularzustand der Metalle in Legierungen.* Der Erstarrungspunkt des Zinns wird durch die Ggw. anderer Metalle, wie die Vff. früher (**90**. I. 330) gezeigt haben, erniedrigt, u. diese Erniedrigung steht in einem solchen Verhältnis zu der aus der Theorie des osmotischen Druckes berechneten, dafs die Vff. schlossen, dafs die Moleküle sämtlicher, in Zinn gelöster Metalle, aus nur einem Atom bestehen. Ähnliche Verss. wurden mit Wismut, Kadmium u. Blei als Lösungsmittel angestellt u. führten zu folgenden Erniedrigungen von E.:

Wismut als Lösungsmittel. Theoretische molekulare Erniedrigung 2,08.

	Zahl der Versuche	Atome auf 100 At. Bi	Mittl. Erniedrigung auf 1 Atom		Zahl der Versuche	Atome auf 100 At. Bi	Mittl. Erniedrigung auf 1 Atom
Pb	20	1,1—1,75	2,1	Au	4	0,4—1,8	1,97
Tl	2	0,3—0,9	2,07	Na	3	0,8—4,0	1,94
Hg	4	0,3—4,3	2,04	Ag	3	0,7—2,5	1,91
Sn	4	0,16—2,2	2,03	Zn	4	1,3—4,8	1,6
Pd	4	0,9—2,2	2,03	Cu	5	0,23—0,6	1,23
Pt	6	0,2—1,2	2,02	As	5	0,25—2,3	0,68
Cd	4	1,0—4,0	2,01	Sb	3	0.23—1,0	2,79 Steigerung

Kadmium als Lösungsmittel. Berechnete Molekularerniedrigung 4,50.				Blei als Lösungsmittel. Berechnete Molekularerniedrigung 6,50.			
	Zahl der Versuche	Atome auf 100 At. Cd	Mittl. Erniedrigung auf 1 Atom		Zahl der Versuche	Atome auf 100 At. Pb	Mittl. Erniedrigung auf 1 Atom.
Sb	2	0,3—0,5	4,71	Au	4	0,33—2,7	6,45
Pt	2	0,08—0,13	4,55	Pd	3	0,32—1,8	6,45
Bi {	4	0,05—0,5	4,58	Ag	6	0,2—1,4	6,45
	3	2,2—3,6	4,09	Pt	4	0,15—0,6	6,42
Sn	2	0,66—2,6	4,48	Cu	3	0,1—0,195	6,15
Na	3	0,6—1,3	4,44	As	4	0,38—4,9	5,33
Pb	2	0,84—1,4	4,40	Mg	2	1,5	4,56
Tl	3	0,24—1,28	4,34	Zn	3	0,2—1,2	4,43
Cu	8	0,2—2,0	3,5	Sb	4	0,6—4,7	3,9
Hg	3	0,23—0,68	2,77	Cd	2	0,6—6,1	3,62
Zn	3	0,06—1,6	2,72	Hg	3	0,73—6,7	3,31
Pd	3	0,13—0,26	2,35	Bi	6	0,23—4,6	3,02
K	2	0,5—0,6	2,26	Sn {	3	0,4—1,8	1,8
Au	3	0,14—0,7	1,48		2	6,0—9,0	1,6
As	1	0,2	1,6	Na	2	—	1,06?
Ag	1	0,05	9,33 Steigerung				

Auch hierbei sind in den meisten Fällen die Erniedrigungen solche, dafs sich für die Metalle in Lsgg. einatomige Moleküle ergeben. Arsen giebt in Wismut und in Cadmium $^1/_3$ der berechneten Erniedrigung. Zink, Palladium u. Quecksilber in Kadmium sind zweiatomig, Zinn in Blei vieratomig. (LChS. [20/11.* 90.]; ChN. **62**. 280. 5/12. 90.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

Georg Kassner, *Weitere Fortschritte in der Nutzbarmachung des Sauerstoffs der Luft* (vgl. **89.** II. 998). 1. *Kunstgriffe für die Darst. der Orthoplumbate.* Vf. hat durch weitere Verss. ermittelt, dafs es aus mancherlei Gründen rationeller ist, an Stelle der Schlemmkreide Kalkspatmehl oder gefälltes $CaCO_3$ zu verwenden, u. dafs es nicht notwendig ist, die erreichte pulverförmige Mischung auch während der Glühoperation in pulverförmigem Zustande zu erhalten, sondern dafs man im Gegenteil die Mischung vor dem Glühen in Stücke, etwa Hohlziegel, formen kann, die man durch ein flüchtiges oder verbrennendes Bindemittel, $(NH_4)_2CO_3$, Holzpulver, Holzkohle, porös erhalten kann. — 2. *Öfen für die Darst. der Orthoplumbate.* Muffelöfen lassen sich auch durch Flammen-, ja selbst Schachtöfen ersetzen, sobald man für einen Überschufs an Luft, bezw. O, sorgt. Praktische Verss. im Grofsen fehlen noch. — 3. *Darst. von O aus bleisaurem Ca.* Vf. beobachtete, was für metallurgische Zwecke als wertvoll erscheint, dafs auch CO_2 das bleisaure Ca in glühendem Zustande zers. u. es in O, PbO u. $CaCO_3$ überführt: $Ca_2PbO_4 + 2CO_2 = O + 2CaCO_3 + PbO$, so dafs man in einer Operation O erhält. Das grobgekörnte u. porös dargest. Gemisch von CaO u. PbO soll in einem geeigneten Glühofen zunächst mit stark erhitzter Luft zur Darst. des bleisauren Ca u. darauf mit CO_2 zur Darst. von O behandelt werden. Die CO_2 soll auch in verd. Zustande, wie dieselbe in Ofengasen vorhanden ist, die besagte Wirkung ausüben. Praktische Verss. in grofsem Mafsstabe sind auch nach dieser Richtung hin noch nicht angestellt worden. — 4. *Gesetzmäfsigkeiten bei der Bildung und Zers. der Orthoplumbate.* Vf. erklärt Bildung u. Zers. der Orthoplumbate durch Massenwirkung, welche für die Höhe der erforderlichen Temperatur von gröfstem Einflufs ist. Bei Ggw. von viel O u. wenig CO_2 wird die Bildung der Verb. bei der niedrigsten Temperatur vor sich gehen, umgekehrt dagegen die hellste Rotglut verlangen, sobald nur wenig O, aber viel CO_2 zugegen ist; auch ein O-armes Luftgemenge bewirkt Bildung der Verb. Die an den höchsten Stellen des Tiegels, bei Verss. im Kleinen auftretende hochrote M. ist ein Zwischenprod., durch Einw. von CO_2 auf bereits gebildetes Plumbat entstanden. 5. *Anwendungen der Orthoplumbate.* Vf. erwähnt, dafs die Stafsfurter chemische Fabrik (vorm. VORSTER & GRÜNEBERG) u. FRIEDRICH KRUPP der praktischen Förderung der Frage näher getreten sind. Im übrigen giebt sich Vf. allen den Hoffnungen hin, die an das BRINS'sche Verfahren geknüpft wurden. (D. **278.** 468—78. Breslau.) HEFELMANN.

Louis Ilosvay de N. Ilosva, *Bildung von Ozon in der Flamme.* In früheren Arbeiten (**99.** II. 841) hat Vf. die Ansicht verteidigt, dafs sich in der Flamme kein Ozon bilden oder wenigstens halten könne, weil es durch die hohe Temperatur sehr bald wieder zerstört werden würde. LÖW (**90.** I. 376) u. nach ihm CUNDALL (**90.** I. 664) haben indes den Beweis zu führen versucht, dafs man unter besonderen Umständen durch Herabsetzung der Flammentemperatur durch einen Luftstrom das entstandene Ozon durch den Geruch doch wahrnehmen könne. Vf. läfst nun zunächst die Wahrnehmung durch den Geruchssinn als beweisend für das Auftreten von Ozon nicht gelten (ebensowenig wie man etwa aus der Wahrnehmung von Knoblauchsgeruch immer auf die Gegenwart von Arsen zu schliefsen hat), sondern verlangt die Anwendung von sicheren Reagenzien, um die Gegenwart von Ozon in Luft, welche aus dem Inneren oder von den Seiten der Flamme stammt, nachzuweisen. Die Aufgabe war also, zu beobachten, ob eine Spur Ozon in der teilweise mit W. gefüllten Waschflasche bleibt, durch welche die Luft mit den Verbrennungsgasen hindurchgegangen ist, ob sich das mit Thalliumoxydul imprägnierte Papier bräunt, und ob sich endlich die Lsg. von benzolsulfosaurem Azo-α-naphtylamin so

entfärbt, daſs seine Rosafärbung mit Naphtylamin nicht wieder hergestellt wird. Bei allen mit diesen Mitteln angestellten Verss. wurde weder Ozongeruch in der Waschflasche, noch Bräunung des Thalliumpapiers beobachtet, während die Lsg. des benzolsulfonsauren Salzes allerdings entfärbt wurde, die Farbe aber lebhafter als vorher durch Naphtylamin wieder hergestellt werden konnte, so daſs es sich also nur um salpeterige Säure handelte. Nach diesen negativen Ergebnissen wurde weiter geprüft, ob etwa Verunreinigungen des Leuchtgases von Einfluſs seien, u. namentlich wurde dasselbe vor der Verbrennung von seinem Schwefelgehalte befreit. Der Erfolg war indes auch hier unsicher, obwohl sich das Thalliumpapier einige Male bräunte.

Vf. untersuchte hierauf, welches die Temperaturgrenzen sein müssen, zwischen denen man die Verbrennungsprodd. aufsaugen muſs, um Ozon zu sammeln, wenn es sich überhaupt bildet, u. beschreibt die von ihm getroffenen Vorkehrungen, um die Temperatur der Flamme möglichst niedrig zu halten. Auf diese Weise waren die Resultate bessere, u. die Rkk. auf Ozon fielen deutlich positiv aus, selbst die Gegenwart von Schwefel verhindert dieselben dann nicht beträchtlich. Ersetzung der Leuchtgasflamme durch eine Methanflamme war in bezug auf Ozonerzeugung nicht vorteilhaft. Hiernach wurden auch Kohlenoxyd u. Wasserstoff angewandt, d. h. Gase, welche nicht wie das Leuchtgas innerhalb der Flamme eine Zers. erleiden können. Die Flammen wurden hierbei so reguliert, daſs die mit Luft gemischten Verbrennungsprodukte bei ihrem Austritt nicht mehr als 90—220° haben konnten. Hierbei lieſs sich beobachten, daſs die Menge des Ozons u. der salpeterigen Säure von der Temperatur abhängt. Jemehr sich dieselbe 200° nähert, um so lebhafter wird die Rk. auf salpeterige Säure u. je schwächer die auf Ozon, während das bei der Annäherung an 90° sich umgekehrt verhält. In dem Falle, wo die Temperatur der Flamme so reduziert ist, daſs die Verbrennungsprodukte sich nur mit 50—60° von der Flamme entfernen, hat man nur sehr schwache Spuren von Ozon und salpeteriger Säure. Man verwandelt also Sauerstoff in Ozon, wenn man Luft (oder Sauerstoff) in eine Leuchtgas-, Methan-, Alkohol-, Wasserstoff- oder Kohlenoxydflamme bläst, im allgemeinen um so reichlicher, wenn das Thermometer über dem Konus der Flamme zwischen 90—220° zeigt. Das sind aber Ausnahmen, die unter besonderen Umständen eintreten u. daher die allgemeine Regel nicht umstoſsen, daſs sich unter gewöhnlichen Umständen bei der lebhaften Verbrennung kein Ozon bildet. (BPar. [3] **4**. 707—14. 5/12. 90. Budapest. Polytechn.) Sachsse.

Louis Ilosvay de N. Ilosva, *Vorkommen von Schwefel im Leuchtgase.* Bei seinen Verss. über die Bildung von Ozon in der Leuchtgasflamme beobachtete Vf. bei manchen Gelegenheiten, wo die Temperatur der kleinen Flammen durch einen Luftstrom sehr erniedrigt wurde, und diese zurückschlug, eine plötzlich eintretende intensive Dunkelfärbung des Thalliumpapiers, die nur von Schwefelwasserstoff herrühren konnte, obwohl das angewandte Leuchtgas so wenig H_2S enthält, daſs Thalliumpapier dadurch selbst nach 6—8 Stunden nicht gebräunt wurde. Der beobachtete H_2S stammt in diesem Falle aus Verbb. des Schwefels mit Kohlenstoff und Wasserstoff, welche sich bei der unvollständigen Verbrennung der Flamme zers., und deren Schwefel sich dann mit dem hierbei entstehenden oder mit dem freien Wasserstoff des Gases verbindet. Die Temperatur, bei welcher sich H_2S infolge dieser Zerss. bildet, liegt nach dem Verf. zwischen 355—360°. (BPar. [3] **4**. 715—15. 5/12. 90. Budapest. Polytechn.) Sachsse.

D. Mendelejeff, *Zur Entdeckung der Stickstoffwasserstoffsäure* N_3H. Vf. betrachtet die Verb. (**90**. II. 913) als ein Nitril, u. zwar als das Nitril, welches aus dem Diammoniumsalz der von ihm angenommenen o-Salpetersäure durch Abspaltung von 4 Mol. H_2O entsteht:

$$ON(OH)(ONH_4)(ONH_4)-4H_2O = HN(N_2).$$

Dafs ein Nitril die Eigenschaften einer Säure zeigt, kann nicht verwundern, die Blausäure als Nitril der Ameisensäure weist dasselbe Verhältnis auf. Eine Darst. der für diese Auffassung der Stickstoffwasserstoffsäure als Nitril grundlegenden Anschauungen kann auszugsweise nicht wohl gegeben werden, es mufs auf das Original und auf des Vfs. Werk: „Grundlagen der Chemie“, Deutsche Ausgabe, Petersburg bei RICKER, verwiesen werden. (B. **23**. 3464—72. 8/12. [26/11.] 90. St. Petersburg.) WAGNER.

J. J. Sudborough u. **G. H. Miller**, *Die Einwirkung von Wärme auf Nitrosylchlorid.* Die DD.-Bestimmungen des Nitrosylchlorides gaben für Temperaturen von 15—693° Werte, die sehr nahe mit dem für die Formel NOCl berechneten 32,67 übereinstimmen, und erst von 700—985° nehmen die DD. bis auf 27,00 ab. Das Nitrosylchlorid ist also eine sehr beständige Verb. Die Vff. fassen es als das Chloranhydrid der salpetrigen Säure auf; dieser geben sie die Formel O : N.OH u. demnach dem Nitrosylchlorid die Formel O : N.Cl. Da es keine Neigung, sich zu polymerisieren, zeigt, so kommt diese beim NO_2 nicht dem Stickstoff, sondern dem zweiten Sauerstoffatome zu, woraus sich für das Stickstofftetroxyd die Formel O : N.O.O.N : O u. für das Dioxyd die Formel O : N.O— ergiebt. (LChS. [5/12.* 90.]; ChN. **62**. 307. 19/12. 90.) BODLÄNDER.

Le Roy Mac Cay, *Die Wirkung von Schwefelwasserstoff und den Alkaliorthoarsenaten auf einander.* Leitet man in der Kälte in Lsgg. von Monokaliumarsenat noch so lange H_2S ein, so erhält man niemals ganz reines Arsenpentasulfid, sondern es bildet sich bei konzentrierten Lsgg. Arsenoxysulfid u. in allen Fällen etwas Arsentrisulfid. Reines Pentasulfid erhält man nur durch sehr langes Einleiten von H_2S in kochende, verdünnte Lösungen des Monokaliumorthoarsenates. Wendet man Lösungen des Di- oder Trikaliumarsenates an, so kann man auch in der Kälte durch sehr langes Einleiten von H_2S u. Zufügung von HCl einen Nd. von reinem Arsenpentasulfid erhalten. (AmCh. **12**. 547—53; Princeton. NJ.) BODLÄNDER.

Paul u. **Léon Schützenberger**, *Zur Geschichte des Kohlenstoffes.* Läfst man reines u. trockenes *Cyangas* langsam durch eine rotglühende Porzellanröhre streichen, so wird das Gas nur sehr unvollständig in C u. N zers. Etwas lebhafter ist die Zers., wenn man die Temperatur auf Weifsglut steigert, bis nahe an den Erweichungspunkt des Porzellans. Die Oberfläche der Röhre bedeckt sich in diesem Falle mit einer schwachen glänzenden, grauschwarzen, fast metallisch glänzenden Schicht graphitähnlichen Kohlenstoffes. Ganz anders werden die Resultate, wenn man in die Röhre ein langes Schiffchen von Retortenkohle einführt, das an seiner ganzen Oberfläche mit etwas Kryolith bepudert ist. Die Zers. des Cyans in C u. N ist dann vollständig, selbst bei Rotglut u. sehr raschem Gasstrome, u. das Lumen der Röhre verstopft sich mit einem voluminösen Nd. von C, während reiner N austritt. Der Kohlenstoffpfropf, welcher sich zuletzt bildet, besteht in seiner Mitte aus einer grauschwarzen, voluminösen, leichten M., die aus einem Filz von langen, feinen Fäden besteht. Die den Wänden der Röhre näher liegenden Teile sind kompakter und lassen sich mit dem Messer in Stückchen schneiden, welche eine gewisse Elastizität besitzen, und ebenfalls aus kurzen, durch einander gewirrten, gedrängten Fäden bestehen. Die eine wie die andere dieser Substanzen giebt mit dem Finger auf Papier zerrieben ein flockiges Pulver von graphitähnlichem Glanze.

Bei anderen Verss., bei welchen in die Mitte des Schiffchens ein Stückchen Aluminium gelegt wurde, zeigte der in der Nähe des letzteren abgesetzte C dieselbe Fadentextur, aber statt zwischen den Fingern elastisch zu sein, liefs sich die M. kneten und zusammendrücken und bildete dadurch eine M. von dem Aussehen des natürlichen Graphits.

Nach diesen Beobachtungen war es erwünscht, die Kohlenstoffniederschläge aus

Cyan, den von BERTHELOT beschriebenen Proben zu unterwerfen, nach welchen die verschiedenen Typen des Kohlenstoffes sich in verschiedene Gruppen bringen lassen. Der fadenförmige C wurde in ein unfühlbares Pulver verwandelt, mit seinem 5—6-fachen Gewichte Kaliumchlorat vermischt u. das Gemenge in kleinen Portionen in rauchende Salpetersäure eingetragen. Nach 24-stündigem Stehen bei 20—25° wurde abfiltriert und der Rückstand ausgewaschen und getrocknet. Man erhält ein dunkelkastanienbraunes Pulver, welches nicht zusammengeballt ist u. sich beim Erhitzen unter lebhafter Feuererscheinung u. Entwickelung von CO_2 u. Wasserdämpfen zers., wobei ein leichtes, fein verteiltes Pulver zurückbleibt. Eine nochmalige gleiche Behandlung des kastanienbraunen Pulvers mit Chlorat und Salpetersäure verändert dessen Beschaffenheit nicht wesentlich, wenn man aber das Gemenge der drei Körper 24—28 Stdn. lang auf dem Wasserbade auf 50—60° erwärmt, so nimmt das Pulver eine viel hellere Farbe an, verbrennt beim Erhitzen sehr lebhaft u. ist teilweise in W. mit gelbbrauner Farbe l. Wiederholt man die Behandlung mit der oxydierenden Mischung in der Wärme, so gelingt es, den C vollständig in gelbe, l. Verbb. überzuführen. Das erste Prod., welches nur teilweise in W. l. ist, hat, von dem l. Anteile befreit, eine hellbraune Farbe und eine Zus., welche sich durch die Formel $C_{11}H_6O_6$ ausdrücken läfst, während die Graphitsäure von BRODIE $C_{11}H_4O_5$ ist. Diese letztere Formel ist auch die, welche man für das kastanienbraune Pulver erhält, das in der Kälte bei Einw. der oxydierenden Mischung auf den Kohlenstoff entsteht. Die Behandlung in der Wärme scheint demnach eine Hydratation dieses Prod. herbeizuführen. Das fädige, in eine graphitoide M. knetbare Prod., welches oben erwähnt wurde, giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure und Chlorat ganz ähnliche Prodd. Die Eigenschaften der Oxydationsprodd. des fadenförmigen Kohlenstoffes aus Cyan gestatten nicht, denselben mit einer der drei von BERTHELOT aufgestellten Varietäten des Graphits zu identifizieren. Am nächsten scheint jener Kohlenstoff noch mit dem sog. elektrischen Graphit verwandt zu sein. Auch die Retortenkohle giebt ähnliche Prodd. durch Behandlung mit Oxydationsmitteln, u. es ist daher besser, auf die ausschliefsliche Benennung Graphitsäure oder Graphitoxyde zu verzichten u. diesen Substanzen den allgemeinen Namen Kohlenstoffoxyhydrate zu geben. (Cr. **111**. 774—78. [24/11.* 90.].) SACHSSE.

Wyndham R. Dunstan und **T. S. Dymond**, *Eine Untersuchung über die Bedingungen, unter welcher Wasserstoffsuperoxyd aus Äther gebildet wird.* Bei ihren früheren Unterss. (**90**. I. 1050 u. **90**. II. 84) hatten die Vff. unter der Einw. von diffusem Tageslicht oder elektrischem Lichte auf ein Gemisch von Ä., W. u. Luft bei gewöhnlicher Temperatur keine Bildung von H_2O_2 beobachtet. Es wurde in erneuten Versuchen ein Gemisch von W., Ä. u. reinem Sauerstoff in zugeschmolzenen Röhren der Einw. direkten Sonnenlichtes während der Monate Mai bis September ausgesetzt; während dieser Zeit zeigte ein Thermometer mit geschwärzter Kugel, welches im Vakuum dem Sonnenlichte ausgesetzt war, als Maximaltemperatur 56,1° an. Unter diesen Umständen hatte sich Wasserstoffsuperoxyd gebildet, was durch die Chromsäurereaktion nachgewiesen wurde. Dasselbe Gemisch, in geschwärzten Röhren den Wärmestrahlen des Sonnenlichtes ausgesetzt, enthielt kein H_2O_2, entwickelte aber trotzdem J mit KJ. Neben dem H_2O_2 hatten sich in den belichteten Röhren Aldehyd, Essigsäure u. andere Oxydationsprodd. des Ä. in geringer Menge gebildet. Die Vff. erklären die Ergebnisse dieser Versuche dahin, dafs sich Ä. mit Sauerstoff, im Dunkeln bei höherer, im Sonnenlichte bei niederer Temperatur verbinde, u. dafs das entstehende Äthylhyperoxyd sich mit W. unter Bildung von H_2O_2 umsetze, welches aber nur in geringer Menge — bis 0,1% — sich ansammeln kann, weil es durch die gleichzeitig gebildeten Oxydationsprodd. des Äthers zerstört wird. Die Annahme von RICHARDSON (**90**. I. 81), dafs sich zuerst aus Wasser und Sauerstoff H_2O_2 bilde, welches durch den Äther nur konserviert werde, ist falsch.

Eine Wiederholung des Versuches von RICHARDSON, wobei mit H_2SO_4 angesäuertes Wasser mit Sauerstoff vier Monate im Sonnenlichte aufbewahrt wurde, ergab keine Bildung von H_2O_2, da das W. weder mit Chromat, noch mit KJ reagierte. RICHARDSON hat bei entsprechenden Verss. niemals mehr wie 0,0019% H_2O_2 gefunden und den Nachweis desselben nur durch die gar nichts beweisende Reduktion von Permanganat geführt. (JCh. **57.** 988—91.) BODLÄNDER.

W. M. Burton und **L. D. Vorce**, *Das Atomgewicht des Magnesiums bestimmt durch die Zusammensetzung seines Oxydes.* Nach der von MORSE und BURTON für die Atomgewichtsbestimmung des Zinks angewandten Methode wurden auch die Operationen für die Atomgewichtsbestimmung des Magnesiums vorgenommen. Das Magnesium wurde aus einer eisernen Röhre, die sich in einer Glasröhre befand, im Vakuum destilliert. Die Dämpfe setzten sich am Glase ab u. bildeten zuerst auf demselben einen fest anhaftenden Spiegel von Magnesiumsilicium, der das weiter übergehende Magnesium vor der Einwirkung des Glases schützte. Das nach dreimaliger Destillation erhaltene Metall war frei von jeder Verunreinigung, was auch durch die spektroskopische Untersuchung bestätigt wurde. Eine gewogene Menge wurde mit reiner HNO_3 in das Nitrat übergeführt, u. dieses wurde bis zur Gewichtskonstanz in der Muffel geglüht. Das ausgewogene MgO erwies sich nach Lösung in verd. H_2SO_4 bei Prüfung mit Sulfanilsäure u. Naphtylamin als frei von Stickoxyden. Als Mittel aus zehn Analysen ergab sich das Atomgewicht des Magnesiums bezogen auf O = 16 zu 24,287 u. bezogen auf O = 15,96 zu 24,211 mit einer Abweichung von 0,033 zwischen dem höchsten u. dem niedrigsten Werte.

Bei der Destillation des Magnesiums im Vakuum wurden einige, etwa 1 mm grofse, gut ausgebildete Krystalle des Metalls erhalten, die nach einer Untersuchung von G. H. WILLIAMS hexagonal waren, die Flächen 0 P, P u. ∞ P zeigten u. zu dem Axenverhältnisse a : c = 1 : 1,6202 führten. Spaltflächen konnten an den Krystallen nicht beobachtet werden. (AmCh. **10.** 311; ChN. **62.** 267—69.) BODLÄNDER.

Jules Garnier, *Künstliche Darstellung von Chromblau.* FREMY und VERNEUIL schreiben bei ihren Verss. über die Darstellung künstlicher Rubine die blaue Farbe wahrscheinlich dem Chrom zu. Vf. hat schon 1887 in einer versiegelten Schrift der Akademie ein Verfahren eingereicht, nach welchem man ein dem Kobaltblau sehr ähnliches Blau erhält, welches indes kein Kobalt enthält und sehr billig ist. Nach Eröffnung des Schreibens in der Sitzung zeigt sich die folgende Vorschrift zur Herstellung eines Chromblaus. Man schmilzt zusammen 48,62 g Kaliumchromat, 65 g Flufsspat und 157 g Kieselsäure. Das Produkt ist ein blaues Glas, welches mit einem metallglänzenden Häutchen umgeben ist. (Cr. **111.** 791 [24/11. 90.].) SACHSSE.

A. Liversidge, *Über die Entfernung von Gold aus den Suspensionen oder Lösungen durch Pilzvegetationen.* Wenn man eine Lsg. von Goldchloridchlornatrium durch Zufügung einer Lsg. von Phosphor A., Ä., Bzl., Terpentin u. a. reduziert, so scheidet sich das Gold nicht sofort aus, sondern bleibt noch Jahre lang in der Lsg., der es eine rote Farbe erteilt, suspendiert. In einzelnen Fällen bilden sich aber in den Gefäfsen Pilzvegetationen, und diese entziehen den Lsgg. ziemlich schnell das suspendierte Gold oder reduzieren es aus Lsgg.: die Vegetationen färben sich dabei rot und bekommen beim Trocknen oder Reiben in dem Mörser metallischen Glanz. Solche Vegetationen bilden sich aber nur, wenn der Phosphor in A. oder Ä. gelöst war, oder wenn andere als Nährlsg. dienende Stoffe zugegen sind, wie Natriumacetat, Weinsäure etc.; werden zur Reduktion Lsgg. von Phosphor in Chlf., CS_2 oder Terpentin angewandt; so entstehen keine Vegetationen, und das Gold bleibt suspendiert. Der Vf. schreibt dies Verhalten, dem Umstande zu, dafs nur A. oder Ä., nicht aber Chlf., CS_2 oder Terpentin als Nahrung für die Pilze (Penicillium?) dienen. (Die

Unterschiede beruhen jedenfalls auf der antiseptischen Wirkung der letztgenannten Körper.) (Transact. of Austral. Assoc. Melbourne 1890; ChN. **62**. 277—79 u. 290—91.) BODLÄNDER.

Edgar F. Smith und Harry F. Keller, *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf einige Metallamine.* H_2S wirkt auf trockenes Palladammonchlorid erst bei 70—80°, die Masse wird schwarz, verliert bei höherer Temperatur NH_4Cl, es hinterbleibt PdS. Purpureochromchlorid wird unter Bildung von Cr_2S_3 erst bei einer Temperatur zersetzt, die dem Dissociationspunkt des H_2S naheliegt. Purpureokobaltchlorid, Luteokobaltchlorid und Rosekobaltsulfat werden schon in der Kälte zersetzt, der Rückstand ist in diesen Fällen nicht quantitativ untersucht. (B. **23**. 3373—75. 8/12 [15/11.] 90. Philadelphia Univ. of Pennsylvania.) WAGNER.

R. Schneider, *Das Atomgewicht des Wismuts.* Nach den älteren Verss. des Vf. (1851) und den neueren von MARIGNAC (1883) ist das Atomgewicht des Wismuts 208, so daſs die Unrichtigkeit der von DUMAS aufgestellten Zahl 210 dargethan ist. Eine etwas abweichende Zahl hat sich dagegen bei den Unterss. von CLASSEN (**90**. I. 853) herausgestellt. Vf. kritisiert nun die Arbeit von CLASSEN und kommt zu dem Schlusse, daſs bei aller Anerkennung der von CLASSEN auf seine Verss. unzweifelhaft verwendeten Mühe und Sorgfalt und bei der gewissenhaftesten Prüfung des Für und Wider nicht die Überzeugung gewonnen werden kann, daſs die von ihm gefundene Zahl 208,90 (O=16) der Wahrheit näher liegt, als der vom Vf. und von MARIGNAC (als Mittel aus zusammen 12 Verss.) beobachtete Wert 208,07. Bei der Höhe, in welcher das Atomgewicht des Wismuts liegt, kann hierfür unbedenklich die runde Zahl 208 gesetzt werden. (Jpr. [2.] **42**. 553—65. 27/11. [Okt.] 90. Berlin.) SACHSSE.

Organische Chemie.

A. P. N. Franchimont und E. A. Klobbie, *Die Methandi- und -trisulfosäuren mit Salpetersäure.* Daraus, daſs die Snlfoessigsäure, die in anderen Beziehungen mit der Malonsäure groſse Ähnlichkeit zeigt, nicht wie diese durch HNO_3 in ein Nitroderivat verwandelt wird (**88**. 600) konnte auf einen verschiedenartigen Einfluſs der Gruppen SO_3H und CO_2H auf die Nitrierung geschlossen werden. Dieser Schluſs fand darin eine Bestätigung, daſs auch die Methandi- und -trisulfosäure durch Behandlung mit HNO_3 weder in der Kälte, noch auf dem Wasserbade direkt nitriert werden konnten. (RPB. **9**. 223—24.) BODLÄNDER.

R. Schmitt, *Bildung von propionsaurem Zink durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Zinkäthyl.* WANKLYN gelang es, durch Einw. von CO_2 auf Zinkäthyl-Natriumäthyl propionsaures Natrium darzustellen. In Gemeinschaft mit RUCKTÄSCHEL hat Vf. gefunden, daſs sich auch Zinkäthyl direkt in propionsaures Zink überführen läſst, sobald man auf dasselbe flüssige CO_2 in einem Autoklaven bei 150—160° einwirken läſst. Die Umsetzung verläuft nicht vollständig glatt nach der Gleichung: $Zn(C_2H_5)_2 + 2CO_2 = Zn(OCOC_2H_5)_2$, es bildet sich vielmehr durch sekundäre Umlagerung des propionsauren Zinks etwas Diäthylketon und Zinkcarbonat: $Zn(OCOC_2H_5)_2 = C_2H_5.CO.C_2H_5 + ZnCO_3$. Die Rk. verläuft auch in der beschriebenen Weise, wenn man den Autoklaven mit Zink und Jodäthyl beschickt und auf diese Substanzen flüssige CO_2 bei 160—180° einwirken läſst. Weitere Mitteilungen über die Einw. von flüssiger CO_2 auf Metallalkyle werden in Aussicht gestellt. (Jpr. [2.] **42**. 568—69. 27/11. [Nov.] 90. Dresden.) SACHSSE.

H. und A. Malbot, *Einwirkung von Isopropyljodid auf wässeriges Ammoniak in äquimolekularen Verhältnissen über 100°.* Die Verss. wurden bei 140—155° und bei 120—130° gemacht. Es bildet sich dabei hauptsächlich das Jodhydrat des Monoisopropylamins mit einer gewissen, aber immerhin nur schwachen Menge Diisopropyl-

aminjodhydrat. Das Verhältnis des letzteren wird begrenzt durch die Arbeit der Zerstörung und Reproduktion, welche dasselbe in Gegenwart von Isopropyljodid erleidet, u. welche die Bildung einer wachsenden Menge von Propylen zur Folge hat. (BPar. [3.] **4.** 690—93. 5/12. 90.) SACHSSE.

H. Malbot, *Umwandlung von Isobutychlorid in geschlossenen Gefäfsen bei 100° bei Gegenwart von wässerigem Ammoniak.* Aus früheren Unterss. des Vf. ergiebt sich, dafs bei 36-stündigem Erhitzen auf 170° von Isobutylchlorid mit wss. Ammoniak in äquimolekularen Verhältnissen das NH_3 fast vollständig erschöpft ist, während ungefähr $^1/_4$ des Isobutylchlorids übrig bleibt. Die Prodd. der Operation sind alsdann freies Tri- und Diisobutylamin mit etwas freiem und verbundenem Monoisobutylamin, Um die passendsten Bedingungen für Darstellung des Monobutylamins zu finden, versuchte Vf. die Einw. eines NH_3-Stromes auf Isobutylchlorid, das an einem Rückflufskühler erhitzt wnrde. Der Erfolg entsprach indes nicht den Erwartungen, wahrscheinlich wegen der zu niedrigen Siedetemperatur des Isobutylchlorids und der fast vollständigen Unlöslichkeit des NH_3 in demselben. Auch der Zusatz einer gewissen Menge Isobutylalkohol, welcher einen höheren K. und ein gröfseres Lösungsvermögen für NH_3 hat, war ohne wesentlichen Erfolg, und es wurde deshalb das Erhitzen von wss. NH_3 mit Isobutylchlorid in geschlossenen Gefäfsen vorgenommen. Den Erfolg der neuen angestellten Verss. zeigt die folgende Tabelle, welche unter I das Volum des Isobutylchlorids in Kubikzentimetern, unter II das Verhältnis von NH_3 zu 1 Mol. Isobutylchlorid in Mol., unter III die Erhitzungsdauer in Stunden, bezw. Tagen, unter IV das Gesamtgewicht des erhaltenen Monoisobutylaminchlorhydrats in Grammen, unter V. dasselbe des Diisobutylaminchlorhydrates und unter VI das Volum des nicht umgewandelten Isobutylchlorids angiebt:

	I	II	III	IV	V	VI
1.	40	2	28	5,1	1,4	27,5
2.	30	4	2	8,0	2,0	15,0
3.	30	4	3	6,4	4,8	9,5
4.	25	6	2	6,1	1,8	9,0
5.	25	6	3	8,1	4,2	3,5
6.	25	8	3	10,4	4,3	3,0
7.	25	8	4	10,5	4,5	2,5
8.	20	10	3	11,9	3,0	1,0
9.	15	15	3,5	10,2	1,5	—

Von Triisobutylamin ist in dieser Tabelle keine Rede, weil sich keine Spur davon bildet. Beabsichtigt man die Darstellung gröfserer Mengen von Monoisobutylamin, so kann man mit 10 oder 15 Mol. NH_3 arbeiten, im ersteren Falle erhält man nebenbei die doppelte Menge von Diisobutylamin als im zweiten, welches leicht durch einfaches Waschen mit W. zu trennen ist. (BPar. [3.] **4.** 693—97. 5/12. 90.) SACHSSE.

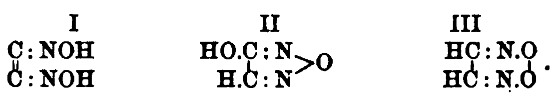
A. P. N. Franchimont und **E. A. Klobbie**, *Einwirkung der Salpetersäure auf Methenyltricarbonsäureäther.* Die Vff. hatten früher beobachtet (**89.** II. 360), dafs einerseits Malonsäureäther durch HNO_3 leicht, Essigsäureäther nicht nitriert wurde, und dafs andererseits die Monoalkylderivate des Urethans leicht nitriert wurden, das Carboxymethylurethan nicht. Um nach diesen widersprechenden Resultaten weiteres Material zur Unterscheidung der Frage zu erhalten, welchen Einflufs die Carboxylgruppe habe, führten die Vff. in den Malonsäureäther eine dritte Carboxyäthylgruppe

ein. *Methenyltricarbonsäureäther*, F. 29°, K_{27}. 149—150° wurde mit gut gekühlter HNO_3 behandelt und ging ohne jede Gasentwickelung glatt in den Nitrokörper $NO_2.C.(CO_2.C_2H_5)_3$ über. eine ölige Fl., die mit Barytw. erhitzt 3 Moleküle CO_2 abspaltet. Der Acetylentetracarbonsäureäther, $[CH(CO_2.C_2H_5)_2]_2$, geht weit schwieriger in einen noch nicht im reinen Zustande gewonnenen Nitrokörper über. (RPB. **9.** 220—22.)
BODLÄNDER.

J. Norman Collie, *Die Einwirkung von Wärme auf β-Amidocrotonsäureäthyläther.* Wird *β-Amidocrotonsäureäthyläther* durch Dest. unter vermindertem Druck gereinigt, so entsteht als Nebenprod. in kleiner Menge ein Körper $C_{10}H_{13}NO_3$, welcher der *Äthyläther der Lutidomonocarbonsäure* ist und bei Erhitzung in CO_2 und *Lutidon* oder *αα'-Dimethylpyridon* zerfällt. Die Entstehung des Körpers aus β-Amidocrotonsäureäther ist ähnlich der Entstehung von Dehydracetessigsäure aus Acetessigester. Der Ä. der Lutidonmonocarbonsäure wird beim Kochen mit Alkalien nicht zers., sondern nur verseift. Mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin bildet der Ä. keine Verbb., mit Brom giebt er ein Monobromderivat, $C_{10}H_{12}BrNO_3$, mit PCl_5 die Verb. $C_{10}H_{12}NO_2Cl$. Die aus dem Natriumsalz erhaltene freie Säure hat F. 247° und zers. sich dabei in CO_2 und eine mit dem *αα'-Dimethylpyridon*, C_7H_9NO, von HAITINGER identische Verb. Beim Erhitzen des Kalisalzes der Lutidoncarbonsäure mit einem Überschuſs von festem Ätzkali, bei längerer Einw. von nascierendem Wasserstoff auf das Chlorlutidin aus Lutidon und PCl_5, bei Erwärmung von Chlorlutidin mit Zinkstaub in einer Wasserstoffatmosphäre und bei Erwärmung des aus Dehydracetsäure nach HAITINGER erhaltenen Chlorlutidins mit Zinkstaub erhielt der Vf. das nämliche Lutidin vom K. 144—145°, welches wahrscheinlich mit einem bei 143—144° sd. Lutidin aus Tieröl identisch ist. Durch Oxydation des aus β-Amidocrotonsäureäther erhaltenen Lutidins mit Permanganat entstand eine bei 235° sd. Pyridindicarbonsäure, welche Dipicolin- oder αα'-Pyridindicarbonsäure war, da sie beim Erhitzen in Pyridin überging. (LChS. [4/12.* 90.]; ChN. **62.** 306—7. 19/12. 90.) BODL.

C. Scheibler und **H. Mittelmeier**, *Entgegnung.* Dieselbe richtet sich gegen ZULKOWSKY (**90.** II. 31). Vff. sagen, daſs sie in ihrer Arbeit (**90.** II. 906) von vornherein auf eine ausführliche Besprechung aller Arbeiten über Stärke verzichtet hätten, und daſs es nicht ihre Absicht gewesen sei, auf spezielle Fälle einzugehen, wie z. B. auf das ihnen wohlbekannte Verhalten der Stärke in höherer Temperatur bei Ggw. von Glycerin. Daſs bei diesem Prozeſs das Glycerin einen Einfluſs in chemischer Richtung auf die Zers. der Stärke ausübt ist unbewiesen und unwahrscheinlich. Vff. zweifeln nicht, daſs die Stärke analoge Zerss. erleidet, wenn sie mit anderen Fll., z. B. W. oder Glykol, auf genügend hohe Temperatur erhitzt wird. Eine Fortsetzung der von ZULKOWSKY begonnenen Arbeit liegt nicht in ihrer Absicht. (B. **23.** 3473. 8/12. [27/11.] 90.) SACHSSE.

Roland Scholl, *Zur Konstitution der Knallsäure.* Die Auffassung des Knallquecksilbers als das Salz des Nitrocyanmethyls, $CN.CH_2.NO_2$ (KEKULÉ), erwies sich als unrichtig, da dasselbe nach CARSTANJEN u. EHRENBERG (Jpr. **25.** 232) u. nach STEINER (B. **16.** 1484) beim Behandeln mit Salzsäure zwei Moleküle Hydroxylamin abspaltet. Diesem Zerfall in Ameisensäure u. Hydroxylamin entspricht die STEINER'sche Formel I, die Formel von DIVERS II (Oxyglyoximanhydrid) u. ferner die Annahme, daſs Knallsäure mit Glyoximhyperoxyd III identisch ist:



Gegen letztere Formel III spricht die vom Vf. gefundene Thatsache, daſs das Phenylglyoximhyperoxyd keine Salze liefert (vorige Abhandlung), u. ferner, daſs trotz

der grofsen Beständigkeit von Diphenyl-, Dimethyl- u. Methyläthylglyoximhyperoxyd, welche nach Formel III die Ä. der Knallsäure wären, die Darst. von Knallsäureäthern aus Knallquecksilber bisher nicht gelungen ist. Ebensowenig konnte Knallquecksilber in Säurederivate des Glyoximhyperoxyds umgewandelt werden, indem bei der Einw. von Acetylchlorid auf Knallquecksilber *Acetylisocyansäure*, $CON.COCH_3$ (s. u.) entstand. Diese Thatsachen u. die übrigen charakteristischen Rkk. der Knallsäure führen zu der Frage, ob nicht die letztere dem *Oxim* des *Kohlenoxydes (Carbonyloxim)*, C=NOH, bezw. einer daraus durch Polymerisation entstanden gedachten Diisocyansäure ähnlichen Verb. entspräche — eine Anschauung, welche zu der STEINER'schen Formel (s. o.) zurückführt. Das Carbonyloxim mufs die Eigenschaften der Oxime zeigen, Metallsalze liefern u. die BECKMANN'sche Umlagerung C:NOH in CO.NH (Isocyansäure) erleiden. Wie der Vers. lehrte, wirkt Acetylchlorid heftig auf Knallquecksilber (Rk. durch Zusatz von Lg. als Verdünnungsmittel gemildert) unter Bildung von *Acetylisocyansäure*, $CON.COCH_3$ (K. ca. 80°, Fl.) als Hauptprod. (fast genau 50% der theoretisch möglichen Menge) neben Isocyansäure, Blausäure, Monoacetyl- u. Diacetylharnstoff. Die Anwesenheit der Acetylisocyansäure wurde nachgewiesen: 1. durch die Bildung von Acetylurethan, $C_2H_5O.CO.NH.COCH_3$, (F. 76—78°, seidenglänzende Krystallhärchen aus h. Lg.) durch Anlagerung von A.; 2. durch die Bildung von *Monoacetylharnstoff*, $NH_2.CO.NH.CO.CH_3$, (F. 212°) mittels Ammoniak; 3. durch die Bildung von *Diacetylharnstoff (symmetrisch)* $CO(NHCOCH_3)_2$, (F. 152—153°, haarförmige Krystalle) durch Anlagerung von Acetamid; 4. durch Spaltung in Acetamid u. Kohlensäure durch W. — Aus den 50% übersteigenden Ausbeuten an Acetylisocyansäure aus Knallquecksilber läfst sich auf eine einfache, resp. symmetrische Konstitution des Knallsäuremoleküls (s. o.) schliefsen; aufserdem erklärt letztere Rk. sämtliche Umwandlungen der Knallsäure, bei welchen sich Harnstoff- oder Guanidinderivate bilden. (B. **23**. 3505—19. 8/12. [22/11.] 90. Zürich. Lab. d. Polytechn. A. HANTZSCH). WACHTER.

C. A. Lobry de Bruyn, *Beiträge zur Kenntnis der aromatischen Nitrokörper. I. Über das dissymmetrische Trinitrobenzol (1.2.4).* HEPP hat durch Einw. von HNO_3 auf p-Dinitrobenzol eine Fl. erhalten, die neben dem unveränderten Dinitrokörper auch Trinitrobenzol enthielt. Letzteres konnte aber nicht isoliert werden und der Nachweis seiner Anwesenheit gelang nur durch Überführung in α-Dinitranilin und in Dinitrodiphenylamin bei Behandlung mit alkoh. NH_3 und Anilin. Es gelang dem Vf., das Trinitrobenzol aus dem Reaktionsprodukt von Salpeterschwefelsäure auf p-Dinitrobenzol krystallisiert dadurch zu erhalten, dafs dasselbe im CO_2-Strome längere Zeit auf 150° erhitzt wurde. Dabei destillierte das p-Dinitrobenzol über, und der braune Rückstand gab nach Behandlung mit HNO_3, D. 1,4, und Umkrystallisieren aus Ä. oder Methyl- oder Äthylalkohol gut ausgebildete Krystalle. F. ist 57,5°. $D^{15.5}$. 1,725—1,730; bei 15,5° lösen 100 Tle. der folgenden Lösungsmittel Bzl., Chlf., Methylalkohol, Ä., A., CS_2, bezw. 140,8, 12,87, 12,08, 7,13, 5,42, 0,4 Tle. des Trinitrobenzols. Dasselbe zeigt grofse Neigung zur Überschmelzung. Mit Natriummethylat entsteht Dinitroanisol, $C_6H_3(NO_2)_2OCH_3$, F. 85°, mit Natriumäthylat Dinitrophenetol, F. 86°, mit Natriumcarbonat Dinitrophenol, F. 112°, mit KCN in methylalkoholischer Lsg., sowie mit Methylalkohol für sich Dinitroanisol, mit W. Dinitrophenol, $C_6H_3.OH.NO_2.NO_2$(1.2.4), und vielleicht daneben etwas Dinitrophenol, $C_6H_3.NO_2.OH.NO_2$(1.2.4). (RPB. **9**. 184—96.) BODLÄNDER.

C. A. Lobry de Bruyn, *Über die Umwandlung des o-Chlor- und o-Bromnitrobenzols in o-Nitroanisol und o-Nitrophenetol.* Bei Einw. von Natriummethylat und -alkoholat auf aromatische Nitrokörper findet neben einer reduzierenden Wirkung zuweilen auch eine direkte Substitution statt. Dem Vf. gelang es, durch vorsichtiges Erhitzen von o-Chlor- und o-Bromnitrobenzol mit Natriummethylat diese fast quanti-

tativ in o-Nitroanisol überzuführen. Vom Äthylat durften nur verd. Lsgg. angewandt werden, und es mufste bei sehr niedrigen Temperaturen die Rk. vollzogen werden, damit die Reduktionsvorgänge nicht überwiegen. Die Überführung in o-Nitrophenetol gelang auch in diesem Falle, aber die Ausbeute war nicht die theoretisch berechnete. Von Interesse ist die Beobachtung, dafs der Ersatz des Chlors durch die Alkoxyle leichter gelang als der des Broms, während bei den Fettkörpern das Brom schwächer gebunden ist als das Chlor. (RPB. **9**. 197—207.) Bodländer.

C. A. Lobry de Bruyn, *Über die Bildung des symmetrischen Dinitrophenols*. Von den sechs möglichen Dinitrophenolen war das symmetrische (1.3.5) Dinitrophenol noch nicht dargestellt worden. Vf. erhielt es, indem er symmetrisches Trinitrobenzol durch Erhitzen mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lsg. auf deren K. in Dinitroanisol, $C_6H_3.(NO_2)_2OCH_3$, F. 105°, überführte und dieses durch Erhitzen mit konz. HCl auf 170—180° verseifte. Das symmetrische Dinitrophenol krystallisiert in seideartigen Blättern vom F. 122°, wird von verd. HNO_3 nicht angegriffen und durch konz. in ein Tetranitrophenol verwandelt. (RPB. **9**. 208—9.) Bodländer.

C. A. Lobry de Bruyn, *Über die direkte Substitution in der aromatischen Reihe*. Die Laubenheimer'sche Regel, dafs von zwei Nitrogruppen, die sich in aromatischen Körpern befinden, die eine nur dann durch die Hydroxyl- oder Amidogruppe substituierbar ist, wenn sie zur anderen in o-Stellung, nicht aber, wenn sie in p-Stellung sich befindet, ist nicht allgemein gültig. Der Vf. führt mehrere Beispiele an, aus denen hervorgeht, dafs auch von zwei in p-Stellung befindlichen Gruppen die eine substituiert wird. Nur darin besteht ein Unterschied, dafs die Substitution bei den o-Dinitrokörpern meist eine weit leichtere ist und schon bei gewöhnlicher Temperatur oder unterhalb 100° vollzogen wird, während bei den p-Dinitrokörpern meist höhere Temperaturen nötig sind. Die Geschwindigkeit, mit der eine Nitrogruppe substituiert wird, ist bei den o-Dinitrokörpern gröfser als bei den p-Dinitrokörpern; sie zu messen, wäre ein wichtiges Mittel, den schützenden Einflufs verschiedener Gruppen und Stellungen numerisch festzustellen, und zur Ausführung der Messung schlägt der Vf. die Rk. zwischen verd. Natriummethylatlsg. und Nitrokörpern vor. — Auch die m-Stellung zweier Nitrogruppen ist kein absolutes Hindernis der direkten Substitution, wie die leichte Gewinnung von symmetrischen Dinitrophenol aus symmetrischem Trinitrobenzol beweist (vgl. das vorstehende Referat). (RPB. **9**. 210—19.; Amsterdam. Lab. de la Marine néerlandaise.) Bodländer.

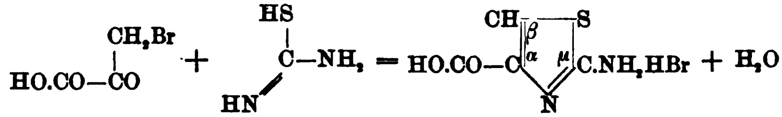
Edgar F. Smith, *Einwirkung des Gases aus HNO_3 und As_2O_3 auf p-Oxybenzoësäure*. Wie der Vf. früher gezeigt hat, entstehen bei Einw. der aus As_2O_3 und HNO_3 entwickelten Gase auf o-Oxybenzoësäure zwei Nitrosäuren und auf m-Oxybenzoësäure eine Nitro- und eine Trinitrosäure. Leitet man in eine Lsg. des p-Oxybenzoësäureäthers in Ä. dasselbe Gas ein, so bildet sich p-Oxy-m-nitrobenzoësäureäther identisch mit dem einen von Barth durch Einw. von HNO_3 auf p-Oxybenzoësäureäther erhaltenen Prod. Die aus dem Ä. dargestellte freie Säure hat F. 184 bis 185°, das Amid schm. bei 160—161°. (J. of Franklin Inst. Dezember 1889; ChN. **62**. 289—90.) Bodländer.

A. Deninger, *Nitrierung der Oxybenzoësäuren durch salpetrige Säure*. Beim Nitrieren der Salicylsäure durch Salpetersäure entsteht vorwiegend die asymmetrische Nitrosalicylsäure vom F. 228°, während die isomere Säure vom F. 144° nur in geringen Mengen erhalten wird. Nach dem unten angegebenen Verfahren erhält man je nach den Bedingungen die eine oder andere Säure ohne nennenswerte Beimengungen der isomeren und mit bedeutend besseren Ausbeuten. Auch für die Paraoxybenzoësäure ist das Verfahren entschieden vorzuziehen. *Darstellung von a-m-Nitrosalicylsäure*. 100 g Salicylsäure werden mit 130 g Natriumnitrit und

150 g W. verrührt und hierzu langsam 1,2 l Schwefelsäure, D. 1,52, welche nicht über 15° warm sein darf, gegeben. Nach ca. 4 Stunden wird auf 50° erwärmt und dann noch einige Stunden stehen gelassen, bis keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen, worauf man auf dem Wasserbade erhitzt. Man filtriert, wenn erkaltet, die weiſse oder höchstens schwach rosa gefärbte M. ab und krystallisiert sie aus W. um. Nach zweimaligem Umkrystallisieren hat man ungefähr 85 g Säure vom F. 220° statt 228°. *Darstellung von v-m-Nitrosalicylsäure.* 100 g Salicylsäure werden mit 170 g Natriumnitrit und 150 g W. gemischt. Hierzu giebt man rasch 1 l Schwefelsäure, D. 1,52, von 60°. Wegen der überaus heftigen Rk. muſs man ein groſses Gefäſs nehmen. Ist die Masse hierauf noch nicht rot geworden, so setzt man sofort noch ca. 100 ccm engl. Schwefelsäure zu. Die Rk. muſs sehr rasch ausgeführt werden, steigt die Temperatur nicht sehr rasch, so erhält man gröſsere Mengen der a-Nitrosäure vom F. 228°. Es ist deshalb gut, wenn man das Gefäſs auf ein kochendes Wasserbad setzt, ehe man die Schwefelsäure zufügt. Nach dem Erkalten wird abfiltriert, in W. gel. und mit Tierkohle längere Zeit gekocht, um das entstandene o-Nitrophenol zu verjagen. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus W. erhält man 70—80 g der Säure vom F. 144°. *Darstellung der m-Nitroparaoxybenzoësäure.* 100 g p-Oxybenzoësäure und 200 g Nitrit werden mit 200 g W. gemischt. Hierzu giebt man 1 l Schwefelsäure, D. 1,52, von ca. 40° und erhitzt langsam auf dem Wasserbade. Da die p-Stelle schon besetzt ist, ist die Entstehung einer isomeren Säure nicht zu fürchten. Man kann deshalb zur Zerlegung auch konz. Schwefelsäure nehmen und einen Tag lang stehen lassen, ohne zu erwärmen. Ausbeute nach zweimaligem Umkrystallisieren ca. 120 % (theoretische Ausbeute 132 % der angewandten Oxybenzoësäure). F. 185°.

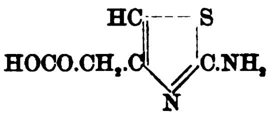
Filtriert man nach dem Zusatze des Nitrits und konz. Schwefelsäure die Oxybenzoësäure ab und untersucht dieselbe, so zeigt sich, daſs sich noch keine Spur Nitroverb. gebildet hat. Giebt man dagegen das Nitrit zur Schwefelsäure, dann die Oxybenzoësäure und erwärmt, so erhält man die Nitrosäure in guter Ausbeute. Da hiernach wahrscheinlich war, daſs die nitrosen Dämpfe sich erst mit der Schwefelsäure und dann erst mit der Oxybenzoësäure verbinden, wurde die Einw. von p-Oxybenzoësäure auf Nitrosylschwefelsäure untersucht, wobei Nitrooxybenzoësäure vom F. 188° erhalten wurde. Aus dieser Säure läſst sich leicht die Amidosäure darstellen. (Jpr. [2] **42**. 550—53. 27/11. 90.; Dresden. Org. Lab. d. Polytechn.) SACHSSE.

M. Steude, *Über Thiazolderivate aus Brombrenztraubensäuren und Bromacetessigester.* Durch vorliegende Arbeit wurde auſser der Darst. neuer Thiazolderivate die Konstitution der sogenannten Sulfuvinursäure (NENCKI und SIEBER) bestimmt, und ferner die Stellung des Broms im Bromacetessigester entgiltig festgestellt. Die *Sulfuvinursäure* ist *μ-Amidothiazol-α-carbonsäure* u. entsteht auſser durch Kondensation von Thioharnstoff mit Dibrombrenztraubensäure auch bei Anwendung von Monobrombrenztraubensäure nach der Gleichung:

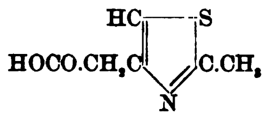


Der Nachweis des Carboxyls in der Sulfuvinursäure wurde indirekt durch Darst. des *Sulfuvinursäureesters*, $C_6H_8O_2N_2S$ (F. 173°, gelbliches krystallinisches Pulver aus h. W.; l. in A., Ä.), geliefert, welcher bei der Kondensation von Monobrombrenztraubensäureester, $CH_2Br.CO.CO_2C_2H_5$, mit Thioharnstoff entsteht u. durch Verseifung die Sulfuvinursäure giebt. Die Konstitutionsformel der Sulfuvinursäure nach NENCKI und SIEBER, $CH.CO.CO.S.C(NH)NH_2$, ist sonach unrichtig. — Dem gewöhnlichen

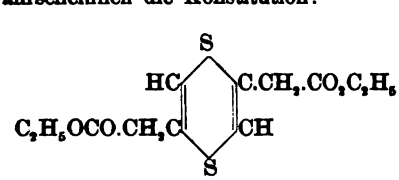
Bromacetessigester, d. h. dem direkten Bromierungsprod. des Acetessigesters kommt die Formel $CH_2Br—CO—CH_2—CO_2C_2H_5$ zu, da er sich mit Thioharnstoff u. Thiacetamid nicht zu denselben Thiazolderivv. kondensiert, wie Chloracetessigester, sondern isomere Substanzen liefert. Monochloracetessigester ergiebt hierbei *Methylamidothiazolcarbonsäureester*, $C_3NS(CH_3)^{\alpha}(CO_2R)^{\beta}(NH_2)^{\mu}$, bezw. *Dimethylthiazolcarbonsäureester*, $C_3NS(CH_3)^{\alpha}(CO_2R)^{\beta}(CH_3)^{\mu}$. Da sich nun die aus gewöhnlichem Bromacetessigester erhaltenen *Isomeren* nach Abspaltung der Carboxyäthylgruppen ebenfalls auf μ-Amido-α-methylthiazol, resp. $\alpha\mu$-Dimethylthiazol zurückführen lassen, so können die CO_2H-Gruppen nicht im Kern, sondern müssen in der α-Seitenkette vorhanden sein, und sind diese Isomeren daher Derivate der *μ-Amido-*, resp. *μ-Methylthiazylessigsäure*:



resp.



Die Synthese dieser Verbb. läſst sich nur mittels Monobromacetessigester der Konstitution $CH_2Br.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$ formulieren. Erhaltene Verbb.: 1. *μ-Amidothiazylessigester*, $C_3NS(CH_2.CO_2C_2H_5)^{\alpha}H^{\beta}(NH_2)^{\mu}$ (F. 94°, honiggelbe, wahrscheinlich monosymmetrische Krystalle, wl. in W., ll. in A., Ä.), aus gewöhnlichem Bromacetessigester mit Thioharnstoff. 2. *μ-Amidothiazylessigsäure*, $C_3NS(CH_2.CO_2H)^{\alpha}H^{\beta}(NH_2)^{\mu}$ (F. ca. 130° u. Zers. in CO_2 u. Amidomethylthiazol, wl. in W., ll. in A.). 3. *Thiacetamidacetessigester*, $CH_3.C(NH)(SCH_2.CO.CH_2.CO_2C_2H_5)$ (F. 94°, wasserhelle Rhomboëder aus Ä.) und *Methylthiazylessigester*, $C_3NS(CH_2CO_2C_2H_5)^{\alpha}H^{\beta}(CH_3)^{\mu}$ (K. 238—240°, wasserhelle Fl.), beide, resp. deren HBr-Salze, erhalten durch Kondensation von Bromacetessigester mit Thiacetamid, u. zwar letzteren Ester als Endprod. der Rk., ersteren als Zwischenprod., wenn die Rk. durch Erschütterung und Abkühlung unterbrochen wird. 4. *Methylthiazylessigsäure*, $C_3NS(CH_2.CO_2H)^{\alpha}H^{\beta}(CH_3)^{\mu}$, (F. 121°, Nadeln, wl. in W., l. in A., Ä.), durch Verseifung des Esters spaltet sich beim Erhitzen über F. in CO_2 und α-μ-Dimethylthiazol. 5. *γ-Thiacetsäureacetessigester*, $CH_3.CO.SCH_2.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$ (K. 155° bei 15 mm, hellgelbes Öl, wl. in W., mischbar mit A., Ä.), erhalten durch Erhitzen des HBr-Salzes des Thiacetamidacetessigesters mit W. neben Bromammonium, wird durch konz. Schwefelsäure unter Abspaltung von Essigsäure in einen Körper $C_{12}H_{16}O_4S_2$ (F. 168°, Nädelchen aus A.) verwandelt, welcher auch direkt beim Behandeln von Bromacetessigester mit Alkalihydrosulfiden entsteht und wahrscheinlich die Konstitution:



besitzt. — Schlieſslich sei bemerkt, daſs der von Schönbrodt aus Brom u. Kupferacetessigester erhaltene Bromacetessigester, des α-Derivat, $CH_3.CO.CHBr.CO_2R$ und mit dem gewöhnlichen Bromacetessigester nicht identisch ist, wie sich aus ihrem verschiedenen Verhalten bei der Thiazolsynthese (Hantzsch **90**. II. 429) ergiebt. (A. **261**. 22—47. 21/11. [7/10.] 90. Zürich. Chem. Lab. d. Polytech.)
Wachter.

Th. Curtius und **H. Schulz**, *Hydrazinhydrat und die Halogenverbindungen des Diammoniums*. Im Anschluſs an die Unterss. von Curtius und Jay (**89**. I. 216) über das Hydrazin haben Vff. das Hydrat dieses Körpers u. die Halogendiammoniumsalze dargestellt und näher untersucht.

Als Ausgangspunkt zur *Darstellung von Hydrazinhydrat* diente das prächtig krystallisierende Sulfat, welche nach Curtius u. Jay aus Triazoessigsäure dargestellt wurde. Das Sulfat krystallisiert nach Messungen von Oebbeke rhombisch, seine

Formel ist $N_2H_4.H_2SO_4$. Das Salz wurde in wss. Lsg. mit Ätzkali in einem ganz aus reinem Silber bestehendem Apparate destilliert. Beim Vermischen mit Salz u. Lauge findet beträchtliche Wärmeentwickelung statt. Die Operation nimmt etwa 5—6 Stunden in Anspruch. Sobald das Thermometer 119° zeigt, wird das nun übergehende Hydrat gesondert aufgefangen, der K. der Fl. bleibt bis zum letzten Tropfen konstant. Bei der Dest. zeigt sich die überraschende Thatsache, daſs nur ganz kleine Mengen Hydrazinhydrat mit den Wasserdämpfen übergerissen werden, solange noch eine gröſsere Menge W. im Destillationsgefäſse vorhanden ist.

Die Unters. des Verhaltens des Hydrazinhydrates gegen Indikatoren ergab, daſs alle Indikatoren (Phenolphtaleïn, Methylorange, Cochenille, Corallin, Tropäolin, Fluoresceïn, Lackmus) auſser Phenolphtaleïn brauchbar sind. Die mit dem letzteren versetzte rote, fluoreszierende Lsg. ergab auf Zusatz von $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure eine farblose, etwas trüblich schimmernde Fl. Der Farbenumschlag war indes nicht scharf. Da sich Hydrazinhydrat mit Platinchlorid in saurer Lsg. nach der Gleichung: $2PtCl_4 + N_2H_4.H_2O = 2PtCl_2 + 4HCl + N_2 + H_2O$ umsetzt, so läſst sich die Zers. zur quantitativen Bestimmung der Zus. des Hydrazinhydrates benutzen. Diese Methode, sowie die Bestimmung des N und H durch Verbrennen mit Kupferoxyd ergaben als einfachsten Ausdruck für das Hydrazinhydrat die Formel $N_2H_4.H_2O$.

Aus den Bestimmungen der Molekulargröſse des Hydrazinhydrates geht hervor: 1. Bei 100° im Vakuum kommt demselben die Zus. $N_2H_4.H_2O = 50$ zu. 2. Bei 170° unter gewönlichem Drucke entspricht die Molekulargröſse der Verb. genau der Hälfte von derjenigen bei 100° im Vakuum. Es geht daraus hervor, daſs diese Substanz bei dieser Temperatur und unter gewöhnlichem Drucke sich in dem Zustande vollständiger Dissociation als Diamid und W. befindet. 3. Bei höherer Temperatur nimmt die Molekulargröſse merkwürdiger Weise wieder zu, obwohl bei Temperaturen von 300—400° unter gewöhnlichem Drucke die Zahl 50 nicht wieder erreicht wird. 4. In wss. Lsg. zeigt das Hydrazinhydrat annähernd die Molekulargröſse 68, entsprechend der Zus. $N_2H_4 2H_2O$, eine Zus., welche man für das Hydrat des Diamids a priori erwarten muſste.

Das Hydrazinhydrat bildet eine lichtbrechende, etwas schwer bewegliche, an der Luft deutlich rauchende Fl., welche unter 739,5 mm Druck bei 118,5° siedet u. sich in geschlossenen Gefäſsen nicht verändert. Es besitzt einen schwachen, höchst eigentümlichen Geruch, welcher an Ammoniak nicht erinnert. Stark korrodierende Eigenschaften sind ihm eigentümlich, kochendes Hydrazinhydrat greift sogar Glas an. Es schmeckt laugenartig und hinterläſst auf der Zunge ein brennendes Gefühl, es ist hygroskopisch, zieht CO_2 aus der Luft an, mischt sich mit A. u. W. in allen Verhältnissen, dagegen nicht mit Ä., Chlf. oder Bzl. In einem Gemische von fester CO_2 u. Ä. erstarrt es zu einer blättrig-krystallinischen M., welche noch unterhalb —40° wieder flüssig wird. Trotzdem der Körper W. anzieht, sinkt ein Tropfen Hydrazinhydrat, welchen man in einen Cylinder mit W. fallen läſst, zu Boden u. bleibt, ohne sich mit der Fl. zu mischen, stundenlang liegen. D^{21}. 1,0305. Hydrazinhydrat färbt rotes Lackmus- und Curcumapapier auſserordentlich stark.

Aus dem Hydrate läſst sich die wasserfreie Base nur auſserordentlich schwierig darstellen. Tropft man dieselbe auf feingepulvertes BaO, so erhitzt sich die M. sehr stark, beim Destillieren geht aber die angewandte Menge $N_2H_4.H_2O$ vom K. 119° unverändert über. Durch wiederholtes Destillieren über BaO wird aber doch offenbar ein Teil des W. zurückgehalten. Durch alle Verss. ist so viel festgestellt, daſs die Verb. N_2H_4 bei Sommertemperatur ein Gas ist, welches den höchst eigentümlichen, bei dem Hydrate nur in geringem Maſse bemerkbaren Geruch in sehr penetranter Weise zeigt.

Man kann auf zweierlei Art zu Halogendiammoniumsalzen gelangen, indem man entweder das freie Hydrat mit der betreffenden Säure neutralisiert, oder indem man

die freien Halogene auf das Hydrat in alkoh. Lsg. einwirken läfst. Im letzteren Falle wird zunächst ein Teil des Hydrates unter N-Entwickelung zers., und die entstandene Wasserstoffsäure vereinigt sich mit dem übrigbleibenden Hydrat zu einem Diammoniumsalz. Nach der ersten Rk. entstehen vorwiegend Salze, welche 2 Mol. Säure enthalten, nach der zweiten vorwiegend halb halogenisierte Verbb. Die Salze des Hydrazins mit 2 Mol. Halogenwasserstoff sind sämtlich in W. ll., dagegen fast unl. in A., die halbhalogenwasserstoffsauren Salze sind in W. u. warmem A. ll. Die Salze mit 2 Mol. HR krystallisieren im regulären Systeme u. erweisen sich im polarisierten Lichte als isotrop.

Diammoniumdifluorid, $N_2H_4.2HF$, schm. bei 105° und scheint im Gegensatz zu den übrigen Salzen unzersetzt zu sublimieren. *Diammoniumdichlorid*, $N_2H_4.2HCl$, schon von CURTIUS (**87**. 886) und von CURTIUS und JAY (**89**. I. 216) nach anderer Methode erhalten, bildet sich sowohl bei Einw. von HCl auf das Hydrat, als durch Einw. von Cl auf dasselbe. Die Eigenschaften u. Zus. des nach verschiedenem Verfahren erhaltenen Salzes sind dieselben. *Diammoniumdibromid*, $N_2H_4.2HBr$, schm. bei 195°, wird erhalten durch direktes Eindampfen von HBr mit dem Hydrat, durch Zers. von Benzalazin mit HBr und durch Eindampfen des halbbromwasserstoffsauren Hydrazins mit HBr. *Diammoniumdijodid*. $N_2H_4.2HJ$, entsteht nach keiner der für die anderen Salze möglichen Methoden, sondern einzig und allein durch Zers. von Benzalazin durch rauchende HJ. Das Salz ist sehr hygroskopisch, färbt sich am Lichte braun und schmilzt bei 220°.

Monohalogendiammoniumsalze. Diammoniummonochlorid, $N_2H_4.HCl$. Bis jetzt nur durch Erhitzen des Dichlorids auf 160° erhalten. Das Salz bildet lange Nadeln, die bei 89° schm. *Diammoniummonobromid*. Durch Einw. von Brom auf in Chlf. suspendiertes Hydrazinhydrat zu erhalten, wobei sich das Salz unter lebhafter N-Entwickelung als weifse Krystallmasse ausscheidet. F. 80°. Die Krystalle sind anisotrop. *Diammoniummonojodid*. Versetzt man eine alkoh. Lsg. des Hydrates mit Jodtinktur, so verschwindet die Farbe des Jods unter N-Entwickelung, u. aus der Lsg. krystallisiert das Salz $N_2H_4.HJ$ in langen, farblosen Prismen. Die Rk. verläuft quantitativ nach der Gleichung: $5N_2H_4.H_2O + 4J = 4N_2H_4.HJ + 5H_2O + N_2$ u. kann zur titrimetrischen Bestimmung des Gehaltes einer Lsg. an freiem Hydrat verwendet werden. Das Salz schm. bei 127° und verpufft dann äufserst lebhaft.

Trihydrazindijodhydrat, $N_6H_{12}.2HJ$. Diese Verb. entsteht, wenn man zu einer Auflösung von Hydrazinhydrat in wenig A. nur so lange Jod zusetzt, bis eine reichliche Ausscheidung von weifsen Krystallen eintritt. Das Salz ist in W. ll. u. krystallisiert aus A. in grofsen, weifsen Nadeln, welche bei 90° schm. und optisch zweiaxig sind. Durch Eindampfen der wss. Lsg. des Salzes mit HJ erhält man das beschriebene Diammoniummonojodid: $N_6H_{12}.2HJ + HJ = 3N_2H_4.HJ$. Eine Überführung in das Dijodid ist auch bei diesem Salze nicht möglich.

Die Ermittelung der Molekulargröfse der Halogendiammoniumverbb. durch Erniedrigung des Gefrierpunktes des W. ergab folgendes: 1. Die Monohalogenide zeigen sämtlich in wss. Lsg. die halbe Molekulargröfse der einfachen Zus. $= \frac{N_2H_4.HR}{2}$. 2. Dem Trihydrazindijodhydrat kommt in wss. Lsg. die Molekulargröfse $\frac{N_6H_{12}.2HJ}{5}$ zu, eine Thatsache, welche einer Zerlegung in drei Moleküle Hydrazinhydrat u. 2 Mol. Säure entspricht. 3. Hydrazinsulfat ergiebt in wss. Lsg. wie die Monohalogenide die Molekulargröfse $\frac{N_2H_4.H_2SO_4}{2}$. Ungewöhnlich verhält sich Diammoniumdifluorid; es zeigt in wss. Lsg. die Molekularformel $\frac{N_2H_4.2HF}{2}$ statt $\frac{N_2H_4.2HF}{3}$. 4. Die Di-

halogendiammoniumsalze mit Ausnahme des Difluorids zeigen dagegen abnormes Verhalten in wss. Lsg. Man erhält nur den vierten Teil der gemäfs der einfachsten Formel erwarteten Molekulargröfse $\frac{N_2H_4.2HR}{4}$. Man kann sich von letzterer Erscheinung eine Vorstellung machen, wenn man annimmt, dafs 1 Mol. Dihalogenid in wss. Lsg. in 2 Mol. NH_3 und zwei Atome Halogen zerfällt.

Man kann dem Hydrazinhydrat eine der vier möglichen Konstitutionsformeln:

I	II	III	IV.
NH_2 / $NH_2.H(OH)$	$NH_2.H$ / $NH_2.(OH)$	$NH_2.O$ / $NH_2.H_2$	$O<{NH_2.H \atop NH_2.H}$

zuerteilen, in welchen der N teils drei-, teils fünfatomig angenommen ist. Für die Monohalogenide kommen nur die Schemata I und II: $NH_2—NH_2.HR$ oder $NH_2.H{=}NH_2R$ in Betracht, die Dihalogenide können dagegen nur gemäfs der Formel III: $NH_2.R_2—NH_2.H_2$ oder symmetrisch geordnet $NH_2.HR—NH_2.HR$ konstituiert sein. Auch in Bezug auf die Konstitution des Hydrates brauchen die Formeln III und IV wohl kaum einer Diskussion unterworfen zu werden. Die Schemata I und II haben beide ihre Vorzüge wie ihre Nachteile in Bezug auf eine ungezwungene Interpretation der experimentell gemachten Beobachtungen. Welcher von beiden man aber auch den Vorzug geben will, die Existenz des Trihydrazindijodhydrates läfst sich auf Grund keiner derselben irgend wie interpretieren. Mit vorä ufigen Betrachtungen über die Konstitution dieses Salzes schliefsen Vff. ihre Arbeit. (Jpr. [2.] **42**. 521—49. 27/11. [Juli] 90. Erlangen.) SACHSSE.

J. B. Cohen, *Notiz über Dibenzanilid.* Im Anschlufs an die Arbeiten von PAAL u. OTTEN (**90**. II. 748) u. von PICTET (**90**. II. 875) teilt der Vf. eigene Verss. über Dibenzanilid mit, aus denen er den Schlufs zieht, dafs bisher Dibenzanilid überhaupt nicht oder nicht im reinen Zustande dargestellt worden war. Wird Benzanilid mit Essigsäureanhydrid und einer kleinen Menge geschmolzenen Natriumacetats erhitzt, so wird es in Acetanilid verwandelt. (LChS. [20/11.* 90.]; ChN. **62**. 281. 5/12. 90.) BODLÄNDER.

Roland Scholl, *Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf aromatische Ketoxime und auf Glyoxime.* Stickstofftetroxyd reagiert mit den aromatischen Ketoximen in derselben Richtung wie mit aliphatischen, nur dafs die gebildeten Pseudonitrole weiter in Dinitromethanderivv. verwandelt werden. So erhielt Vf. aus Benzophenonoxim (6 g), Ä. (120 g) u. Stickstofftetroxyd (3,5 g) *Diphenyldinitromethan*, $(C_6H_5)_2:C:(NO_2)_2$ (F. 78—78,5°, farbl. Blättchen, ll. in k. Chlf., Ä., Bzl., Eg., h. A.). Letzteres wird durch Zinkstaub u. Eg. zu Benzophenonoxim, $(C_6H_5)_2:C:(NOH)$ (F. 139—140°), u. Benzhydrylamin, $(C_6H_5)_2CHNH_2.HCl$ (F. 270°, Nädelchen), reduziert, wodurch bewiesen ist, dafs der Komplex N_2O_4 an den Methankohlenstoff gebunden ist. Nach den Reduktionsprodukten käme für den Nitrokörper auch die Formel $(C_6H_5)_2:C:N(ONO_2)O$ in Betracht, aus welcher sich für die sekundären Dinitrokörper der Fettreihe V. MEYER's die allgemeine Formel $(C_nH_{2n+1})_2:C:N{<}{O \atop ONO_2}$ ergeben würde. Möglicherweise ist aber auch die Gruppe $>C{=}N_2O_4$ in dem Diphenyldinitromethan und in den sekundären Dinitrokörpern der Fettreihe verschieden konstituiert. Aus Acetophenonoxim entsteht analog mittels N_2O_4 Methylphenyldinitromethan, $C_6H_5.C(N_2O_4)CH_3$ (gelbes Öl; nicht rein gewonnen). — Auf Aldoxime wirkt Stickstofftetroxyd einfach oxydierend. Benzaldoxim wird durch Ferricyankalium in alk. Lsg. zu Benzaldoximhyperoxyd (Azobenzenylhyperoxyd), $C_6H_5.CH:N.O.O.N:CH.C_6H_5$, durch Stickstofftetroxyd zu Diphenylglyoximhyperoxyd (Azodibenzenylhyperoxyd), $\begin{matrix} C_6H_5.C:N.O \\ C_6H_5.C:N.O \end{matrix}$ (BECKMANN, **89**. II. 499), oxydiert. — Glyoxime werden sowohl durch

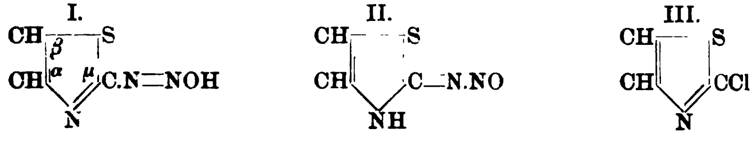
Ferricyankalium (KOREFF B. **19**. 184), als auch durch N_2O_4 in Glyoximhyperoxyde übergeführt, was am leichtesten geschieht, wenn beide an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome des Glyoxims durch KW-stoffradikale. ersetzt sind. Durch N_2O_4 wurden in äther. Lsg. oxydiert: 1. Methyläthylglyoxim zu *Methyläthylglyoximhyperoxyd* (K. 115—116° bei 16,5 mm, farbl. Öl von charakteristischem Geruch, wl. in W., Rk. neutral), nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3.C:NOH \\ C_2H_5.C:NOH \end{matrix} + O = H_2O + \begin{matrix} CH_3.C:N.O \\ C_2H_5.C:N.O \end{matrix}.$$

2. Dimethylglyoxim zu *Dimethylglyoximhyperoxyd*, $C_4H_6N_2O_2$ (K. 106,5—107,5° bei 14 mm, 222—223° bei 726 mm, gew. Druck; farbl. Fl. von demselben charakteristischen Geruch wie vorige Verb., l. in 30 Tln. W. von 18°, mischbar mit A. u. Ä.). 3. Monomethylglyoxim zu einem nicht einheitlichen Öl, aus welchem das *Nitrat* des *Methyloxyglyoximhyperoxyds*, $\begin{matrix} CH_3.C:N.O \\ NO_2.O.C:N.O \end{matrix}$ (Nädelchen, F. 107—108° u. Zers., unl. in W., ll. in h. A. u. Ä.), isoliert wurde. 4. Monophenylglyoxim zu *Monophenylglyoximhyperoxyd*, $C_8H_6N_2O_2$ (F. 89—95° u. Zers., farbl. Prismen aus Chlf.; ll. in Ä., Chlf., Bzl. etc., unl. in Lg.). Bemerkt sei noch, daſs die Oxydation des Glyoxims selbst wohl nur unter äuſserster Vorsicht durchzuführen sein wird. Hinsichtlich der Beurteilung der Konstitution der Knallsäure aus den obigen Resultaten wird auf die folgende Abhandlung verwiesen. (B. **23**. 3490—3505. 8/12. [22/11.] 90. Zürich. Chem. Lab. d. Polytechn. Prof. A. HANTZSCH.) WACHTER.

Paul Schatzmann, *Untersuchungen über Azole.* (Fortsetzung.) 12. *Zur Kenntnis der Thiazole.* Analog der Bildung von Amidothiazolen aus Thioharnstoff u. von Alkylthiazolen aus Thioamiden hätte man bei der Einw. von Glykolchlorhydrin, $ClCH_2 CH_2.OH$, auf Thioharnstoff, $NH{=}C(SH){-}NH_2$, Dihydroamidothiazol oder Amidothiazolin u. bei der Einw. von Äthylenbromid auf Thioharnstoff ebenfalls ein Dihydrothiazolderiv. erwarten können; es entstanden hierbei aber offene substituierte Thioharnstoffe, u. zwar im ersten Falle *Oxyäthylthioharnstoff*, $NH{=}C(S.C_2H_4OH){-}NH_2$, resp. das Chlorhydrat $C_3H_8N_2OS.HCl$ (hygroskopische Prismen), im zweiten Falle *Äthylendithioharnstoff*, $NH_2(NH)C.S.CH_2{-}CH_2.S.C(NH)NH_2$ (graue Krystallschuppen, ll. in W., A. etc.), resp. dessen HBr-Salz. Eben so wenig entstanden hydrierte Thiazole durch Reduktion aus Thiazolen u. bildeten sich bei Einw. von Natrium u. A. auf Dimethylthiazol unter Sprengung des Thiazolringes Äthylamin, $CH_3.CH_2.NH_2$, u. Propylmercaptan, C_3H_7SH, also eine *Amidobase* der *Fettreihe*. Phenylmethylthiazol wird durch Natrium u. A. nicht verändert. — Aus Amidothiazol entsteht durch Diazotieren sehr leicht zersetzliches *Diazothiazolhydrat* I oder vielleicht das isomere *Nitrosoimidothiazolin* II:

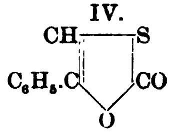
I. II. III.



(orangegelbe Flocken, welches beim Kochen mit konz. Salzsäure μ-Chlorthiazol III (K. 144—144,5°, farbl. Öl von neutraler Rk., wl. in W., mischbar mit A., Ä.), beim Kochen mit starker Bromwasserstoffsäure μ-Bromthiazol, C_3H_2SNBr (K. 171°, farbl. Öl), liefert. Beide Halogenthiazole sind sehr schwach basisch, geben keine krystallisierten einfachen Salze, sehr unbeständige *Platindoppelsalze:* $(C_3H_2NSCl.HCl)_2PtCl_4$, (gelb, krystallinisch); $(C_3H_2NSBr.HCl)_2PtCl_4$ (F. 197° unter Aufschäumen), u. werden in Eg.-Lsg. zu Thiazol reduziert. Aus Phenylamidothiazol wurde die Diazoverb. $C_9H_7N_3SO$ (hellgelber Nd.) isoliert, jedoch aus ihr nicht Phenylchlorthiazol, sondern

beim Kochen mit HCl *Benzoësäure* (F. 121—122°) erhalten. Durch Zusammenschmelzen von PCl_5 mit Phenyloxythiazol resultierte ebenfalls nicht Phenylchlorthiazol, sondern Phenyloxychlorthiazol, $C_3NS(C_6H_5)^{\alpha}Cl^{\beta}(OH)^{\mu}$ (F. 206°, gelbl. Krystalle, wl. in Ä.), und ein chlorreicheres Prod. (F. 98°, Nadeln, ll. in Ä.). — Das offene *Carbaminthioacethophenon*, $C_6H_5.CO.CH_2S.CO.NH_2$, welches als Zwischenprod. bei der Umlagerung des Rhodanacetophenons, $C_6H_5CO.CH_2SCN$, zu Phenyloxythiazol (Arapides) auftritt, wird durch Kochen mit verd. Salpetersäure (1 : 6) zu einem anhydridartigen stickstofffreien Körper $C_9H_6SO_2$ (F. 75°, gelbe Krystallschuppen aus A.) oxydiert, welcher als ein Pseudophenyloxythiazol betrachtet werden kann, das an Stelle des Imids Sauerstoff enthält (IV.). (A. **261**. 1—21. 21/11. [7/10.] 90. Zürich. Chem. Lab. d. Polytechn.) Wachter.

IV.



K. Heumann, *Synthese des Indigos mittels Phenylglycin.* Vf. bemerkt, daſs das von Lederer (**90**. II. 750) mitgeteilte Verfahren zur Synthese des Indigos von ihm bereits am 5. Mai zum Patent angemeldet worden sei, nachdem er es lange zuvor gefunden hatte. Die Patentanmeldung wurde bereits am 11. Juli öffentlich bekannt gemacht. Nach der Angabe von Lederer soll sich direkt in der Alkalischmelze Indigo bilden, welcher bei Zusatz von W. oder verd. Schwefelsäure abgeschieden werde, während auch der kleinste Vers. im Reagensglase erkennen läſst, daſs bei Wasserzusatz die Indigobildung nur an der Oberfläche der Fl. durch Oxydation stattfindet, daſs also die wss. Lsg. der Schmelze eine Küpe ist. (Jpr. [2.] **42**. 520. Zürich. Tech.-chem. Lab. d. Polytechn.) Sachsse.

L. Lederer, *Indigosynthese aus Anilidoessigsäure.* Zu dem vorstehenden Artikel von Heumann (vgl. auch **90**. II. 787) bemerkt Vf., daſs das von ihm gefundene Verfahren zur Darst. von Indigo (**90**. II. 750) bereits im November vorigen Jahres von der Firma C. F. Boehringer u. Söhne in Waldhof erworben worden sei. Rein geschäftliche Gründe hätten dieselben von einer Patentanmeldung vorläufig Abstand nehmen lassen. Bei der groſsen technischen Wichtigkeit der Indigosynthesen wird Vf. nicht auf dieses Gebiet verzichten, sondern in der eingeschlagenen Richtung weiter arbeiten. Die Bemerkungen Heumann's, über die Annahme des Vf.s, daſs bei der Schmelze von Anilidoessigsäure mit Natriumhydroxyd direkt Indigo entsteht, werden vom Vf. zu entkräften gesucht. (Jpr. [2.] **42**. 565—67. 27/11. [22/11.] 90. Waldhof-Mannheim.) Sachsse.

A. C. Oudemans jr., *Beitrag zur Kenntnis des Cupreïns.* II. *Über die Metallderivate des Cupreïns* (**89**. I. 586). Es gelang, eine Kalium- u. eine Natriumverb. des Cupreïns zu erhalten; die erstere hat die Formel $C_{19}H_{22}KN_2O_2 + 8\,H_2O$, bildet hexagonale Tafeln oder spitze Nadeln u. scheint in bestimmten Gemischen von Alkali u. A. leichter l. zu sein, als die Natriumverb. Diese, von der Zus. $C_{19}H_{21}KN_2O_2 + 5\,H_2O$, oder unter gewissen Umständen $+ 8\,H_2O$, bildet fett anzufühlende Schuppen, an denen eine krystallinische Struktur nicht zu erkennen ist. Das spezifische Drehungsvermögen des Cupreïns in alk. alkoh. Lsg. nimmt mit der Konzentration der Lsgg. an Cupreïn ab; es erreicht unter sonst gleichen Bedingungen ein Maximum, wenn ein Molekül Cupreïn mit einem Molekül Kali, Natron, Lithion oder einem halben Molekül Baryt verbunden ist, u. nimmt bei Vermehrung der Menge des Alkohols nicht wesentlich zu. Daraus schlieſst der Vf., daſs auch Lithion u. Baryt mit Cupreïn analoge Verbb. eingehen, wie Kali u. Natron, u. daſs das Cupreïn ein Phenolhydroxyl besitze. Die Lsgg. des Cupreïns in NH_3 verhalten sich in Bezug auf das Drehungsvermögen verschieden, insofern kein Maximum desselben bei einem bestimmten Verhältnis von Cupreïn zu NH_3 eintritt; je mehr NH_3 zugegen ist, um so gröſser ist das spezifische Drehungsvermögen des Cupreïns. (RPB. **9**. 171—83. Delft.) Bodländer.

W. H. Perkin jun., *Berberin.* (JCh. **57**. 991—1106. — C. **90**. II. 558.)
ARENDT.

Br. Werigo, *Das Harnack'sche aschefreie Albumin.* Die Verss. des Vfs., bei denen derselbe ganz auf die von HARNACK (**90**. I. 125) angegebene Weise verfuhr, haben dessen thatsächliche Angaben bestätigt. In der That erhält man eine Substanz, welche alle die von H. angegebenen Eigenschaften zeigt. Nur in einer Beziehung hat Vf. von den H.schen abweichende Resultate erhalten. Als er aus der alk. Lsg. der Kupfereiweifsverb. die HARNACK'sche Substanz durch Neutralisation mit HCl auszufällen suchte, konnte diese Substanz nur dann erhalten werden, wenn ein wenn auch kleiner Überschufs von Säure zugefügt wurde. Bei genauer Neutralisation dagegen bekam Vf. immer dieselbe Cu-Verb., von welcher er ausging. Dabei erwies es sich als ganz gleichgültig, ob die alk. Lsg. der Kupfereiweifsverb. sofort oder nach Verlauf von 24 Stunden (wie H. fordert) neutralisiert wurde. Auf Grund dessen glaubt Vf., dafs auch HARNACK einen Überschufs von Säure angewandt hat, ohne dabei bemerkt zu haben, dafs diesem Überschufs eine grofse Bedeutung zukommt. Bei weiterer Unters. der erhaltenen Substanz fand Vf., dafs deren wss. Lsg. eine sehr ausgeprägte saure Rk. aufweist, welche von HCl herrührt, und hiernach wurde es wahrscheinlich, dafs die Substanz kein eigentliches Albumin, sondern ein dem Acidalbumin nahe stehender Körper sei. Neutralisiert man die Lsg. der HARNACK'schen Substanz mit einer sehr schwachen NaHO-Lsg., so entsteht ein reichlicher flockiger Nd., welcher in W. nicht mehr l. ist, aber sich ungemein leicht in einem kleinen Überschusse sowohl von Säure als Alkali l. Das Filtrat von diesem Nd. enthält dann keine Eiweifskörper mehr. Dadurch wird also unzweifelhaft bewiesen, dafs die Substanz, welche HARNACK als aschefreies Albumin betrachtete, nur ein Derivat desselben darstellt, das nach seinen Eigenschaften den sog. Acidalbuminen, bez. Alkalialbuminaten nahe gestellt werden mufs.

Hiernach wird es begreiflich, warum die Eigenschaften der von HARNACK dargestellten Substanz mit den früher von ARONSTEIN angegebenen Eigenschaften seines aschefreien Albumins fast vollständig übereinstimmen. Der eine hatte es mit saurer, der andere mit alk. Lsg. zwei sehr nahe verwandter oder sogar einer und derselben Substanz zu thun. Es kann nun die Frage entstehen, wie die von HARNACK angegebene Darstellungsweise die Umwandlung von Albumin in Albuminat herbeiführt. Diese Umwandlung geschieht entweder schon bei der Ausfällung der Eiweifslösung durch Kupfersalz oder erst bei der nachfolgenden Wirkung die Reagenzien auf die Kupfereiweifsverb. Die Resultate der Unters. des Vf. sprechen mehr für die erste Voraussetzung, u. Vf. hält es für wahrscheinlich, dafs die HARNACK'sche Cu-Eiweifsverb. ein Analogon zu der als Alkalialbuminat bezeichneten Verb. des Eiweifses mit Alkali darstellt. Dasselbe Verhältnis zu dem Eiweifsmoleküle, welches in der einen Verb. das Alkali behauptet, wird in der anderen durch Kupfer vertreten. Für diese Vermutung lassen sich verschiedene Gründe anführen, unter anderem auch die Thatsache, dafs in der Verb. Kupfer u. Alkali sich vertreten können, wie aus Verss. des Vf. hervorgeht, bei denen die Löslichkeit der Cu-Eiweifsverb. in Säure u. Alkali genauer verfolgt werde. Die Auflösung der Cu-Eiweifsverb. ist hiernach als ein chem. Prozefs zu betrachten, bei welchem Alkali u. Säure in die Konstitution des Eiweifsmoleküles eingehen, indem sie wahrscheinlich das Cu aus seiner Verb. verdrängen. Bezüglich dieses letzten Punktes bleibt es übrigens unbegreiflich, warum zwei Atome Cu durch zwei, nicht aber durch vier Atome von Natrium verdrängt werden. Jedenfalls beweisen diese Verss., dafs man es hier mit einer Eiweifsart zu thun hat, welche fähig ist, Verbb. mit Säure u. Alkali einzugehen, u. dadurch wird selbstverständlich die Voraussetzung, dafs das mit Cu verbundene Eiweifs nicht als Albumin, sondern als eine Art von Alkalialbuminat betrachtet werden mufs, im wesentlichen bestätigt. Die Verss. können aufserdem als Bestätigung der von HARNACK für die Cu-Eiweifs-

verb. gegebenen Formel dienen. Berechnet man auf Grund des Gehaltes an Na das Molekulargewicht der Cu-Eiweifsverb., so erhält man die Zahl 4747,9, die mit der HARNACK'schen Zahl 4740,8 auffallend genau übereinstimmt.

Der zweite Teil der Unters. des Vf. hat den Zweck, die Löslichkeit der HARNACK'schen Substanz in Säure u. Alkali genauer zu verfolgen. Vf. unternahm diese Unters., da er in der Litteratur keine genauen quantitativen Angaben über die Löslichkeit des Acid-, resp. Alkalialbuminats vorfand, u. doch hieraus wahrscheinlich Schlüsse auf das Molekulargewicht der betreffenden Substanzen gezogen werden können. Aus diesen Verss. läfst sich der Schlufs ziehen, dafs man es bei der Auflsg. der HARNACK'schen Substanz mit einer Bildung von bestimmten chem. Verb. zu thun hat, welche mit der von HARNACK angegebenen (einfachen oder verdoppelten) Formel leicht in Übereinstimmung gebracht werden können. (PAr. **48**. 127—49. 12/12. 90. Berlin. Chem. Lab. des pathol. Inst. v. SALKOWSKI.) SACHSSE.

L. H. Friedburg, *Über Harze*. Vf. hat das Copalharz der speziellen Unters. unterworfen u. führt zunächst dessen Bezugsquellen auf. Zur Darst. der Copallacke l. man bekanntlich den geschmolzenen u. bis zu einem gewissen, von der Erfahrung abhängigen Grad zers. Copal in Terpentinöl. Wir wissen, dafs der Copal bei dieser Zers. ein in ätherischen Ölen l., mit Firnissen mischbares Öl zurückläfst. Das bei der Zers. anfangs übergehende Öl hat den Geruch des Limonens von WALLACH (**89**. II. 185), später erheben sich aus der sd. M. Dämpfe von reizendem Geruche, welche nicht kondensiert werden können. Führt man den Vers. unter Anwendung eines Thermometers aus, so sieht man, wie das aromatische Öl zwischen 170—185° überdestilliert, wenn die Temp. von 215° erreicht ist, erscheinen die weifsen Dämpfe u. bald darauf sinkt die Temp. wieder auf 170° u. darunter. Daraus scheint hervorzugehen, dafs die zugeführte Wärme mehr zur Hervorbringung innerer Vorgänge verbraucht wird. Vf. untersuchte ferner, welche Fll. Copal ohne jede Vorbereitung auflösen können. Hierzu gehören, wie schon bekannt, Anilin und seine Homologen, ebenso Nitrobenzol u. Chlf., ersteres besser als letzteres. Auch Phenol l. den Copal gut, ebenso Cyneol. Benzaldehyd l. anfangs Copal vollständig, gleich nachher verdickt sich die Fl. zu einer licht bernsteingelben M. Beim Erhitzen derselben entweicht zuerst Benzaldehyd u. W., dann folgt ein Öl, welches die Augen angreift, endlich geht ein Öl über, welches in der Vorlage zu einer in Ä. u. Benzaldehyd l. M. erstarrt. Eisessig l. Copal teilweise. Schwefelkohlenstoff verwandelt Copal in eine plastische M., die beim Trocknen zerbrechlich wird. Der Schwefelkohlenstoff l. etwas auf. Chromsäure ist ohne Einw., ein Gemisch von Dichromat u. Schwefelsäure entwickelt unter starker Rk. einen Geruch nach trockenen Blättern von Asperula odorata. Permanganat wirkt in der Siedehitze oxydierend. Schwefel bewirkt in sd. Copal Entwickelung von H_2S, die M. wird dabei hart u. schwarz. Vf. beschreibt noch die Einw. einer Menge anderer Reagenzien, ohne dafs indes andere Resultate sichtbar sind, als die welche sich in den allgemeinen Ausdrücken „Einw.“ oder „ohne Einw.“ zusammenfassen lassen. (JAm. **12**. 285—91. September 1890.) SACHSSE.

L. H. Friedburg, *Studium über Harze*. Verss. wurden mit Kauri-Copal gemacht, um den F. desselben zu bestimmen u. die Natur der Dämpfe, welche dabei entweichen. Als Resultat giebt Vf. eine Tabelle, welche die Temperaturangaben zweier Thermometer mitteilt, von welchen das eine in das geschmolzene Harz, das andere nur in die sich entwickelnden Dämpfe eintauchte. Das Destillat bestand aus zwei Schichten, von welchen die leichtere ungefähr 80 % des Ganzen ausmachte u. D_{21}. 0,86 zeigte, während die schwerere bei derselben Temperatur 1,01 hatte. (JAm. **12**. 392—94. Oktober 1890.) SACHSSE.

Paul Birkenwald, *Beiträge zur Chemie des ätherischen Senföles*. I. *Über die Bildung des Schwefelkohlenstoffes im Senföle*. Die Bildung u. der Ursprung des CS_2

im Senföle ist noch nicht genügend begründet, weshalb Vf. daraufhin bezügliche Untersuchungen unternahm. Zunächst wurde Senfsamen selbst untersucht, ob nicht noch neben dem myronsauren Kali ein zweiter Körper vorhanden sei, der als Spaltungsprod. CS_2 liefert; die Unters. war ohne Erfolg. Alsdann prüfte Vf., inwieweit das beim Zerfall des Kaliummyronats entstandene Kaliumdisulfat an der CS_2-Bildung beteiligt sei. Die Darstellung des Senföles im Grofsen geschieht nämlich immer unter Zuhilfenahme höherer Temperaturen, z. B. Destillation des Öles mit gespanntem Dampf. Hierbei könne leicht eine Einwirkung des Kaliumdisulfates nach der Gleichung:

$$2C_3H_5.CNS + 2KHSO_4 + 2H_2O =$$
$$(C_3H_5NH_2)_2SO_4 + CS_2 + CO + H_2O$$

stattfinden. [Diese Gleichung stimmt nicht, denn das Allylaminsulfat hat die Zus. $(C_3H_5NH_2)_2H_2SO_4$, neben dem sich alsdann nicht CO, sondern CO_2 u. CS_2 bilden würde. D. Ref.] Vf. konnte in der That feststellen, dafs bei Einw. einer konz. Kaliumdisulfatlösung auf Senföl bei 60-stündiger Digestion bei 90° eine Vermehrung des CS_2-Gehaltes von 0,45% auf 2,29% auftrat. Bei zwei anderen, ähnlichen Verss. werde sowohl die Bildung von Amin durch die Isonitrilreaktion konstatiert, als auch das Amin selbst isoliert. Verfasser bestimmte ferner die gebildete CO- und CS_2-Menge, welche letztere in einem Falle sogar 5,4% betrug. Alsdann wies Vf. nach, dafs auch bei der Darst. des Senföles aus den Senfsamen selbst CS_2 entsteht, wobei der niedere oder höhere Dampfdruck eine wichtige Rolle spielt. Deshalb folgert er, dafs der CS_2 sich auf zwei Arten bilden könne, einerseits durch Einw. des $KHSO_4$ auf das Senföl, andererseits durch die zersetzende Kraft der heifsen Wasserdämpfe — bei der Dest. mit Dämpfen (unter Druck) wohl sicherlich vorzugsweise auf letzterem Wege, ohne damit zu behaupten, dafs nicht auch das K_2SO_4 hierbei seinen gleichzeitigen Anteil hat.

II. *Untersuchung eines Ausscheidungsproduktes des Senföles.* Bei längerem Stehen scheidet das Senföl häufig eine gelbbraune, flockige Substanz aus, namentlich wenn das Öl dem Lichte oder Luftzutritt ausgesetzt ist. Die Analyse dieser Substanz führte zu folgenden Zahlen: C = 44,28%, H = 5,67%, N = 13,09%, S = 21,74%, O = 15,22%(?). Offenbar, so schliefst Vf., hat man es hier m t einem Oxydationsprod. des Senföles zu thun, und zwar scheint es, als ob neben der Oxydation des Senföles ein Austritt von S in der Form von CS_2 stattgefunden hatte. (PRu. **29**. 737—42. 754—56 u. 769—73. Dez. 1890.) PROSKAUER.

F. W. Semmler, IV. *Über das in der Asa foetida enthaltene ätherische Öl.* Die Asa foetida liefert ein schwefelhaltiges u. stickstofffreies Öl, welches sich bei der Destillation im Vakuum in folgende Fraktionen zerlegen liefs: I. Fraktion (K. bis 65° bei 9 mm; D^{15}. 0,9188 u. 0,8862 bei zwei Sendungen); II. Fraktion (K. 80—85° bei 9 mm); III. Fraktion (K. 120—130° bei 9 mm); IV. Fraktion (K. 133—145° bei 9 mm). Die I. Fraktion lieferte beim Behandeln mit metall. Kalium im Vakuum *zwei* verschiedene, schon im Rohöl fertig vorhandene *Terpene*, $C_{10}H_{16}$ (6, resp. 8% des Rohöls), welche mit den von WALLACH beschriebenen Typen der Terpenreihe verglichen werden sollen. Es sind farbl. Öle von sehr angenehmem Geruch, von welchen das eine ein flüssiges Dibromid u. das andere ein festes Tetrabromid liefert. Die IV. Fraktion ergab beim Behandeln mit Natrium im Vakuum ein *Sesquiterpen*, $C_{15}H_{24}$ (K. 123° bei 9 mm, D^{15}. 0,9241, farbl. Öl, Geruch nach Lavendel, welches aus einem Körper $(C_{10}H_{16}O)_4$ (blaues Ol) entsteht. Die schwefelhaltigen Substanzen, welche der Asa foetida den unerträglichen Geruch verleihen, befinden sich in der II. u. III. Fraktion u. wird über diese nächstens berichtet. (B. **23**. 3530—33. 8/12. [27/11.] 90. Greifswald.) WACHTER.

Agrikulturchemie.

Fausto Sestini und **Antonio Mori**, *Einwirkung des Schwefels auf das Oidium des Weinstocks.* Die Wirksamkeit des Schwefels bei der Bekämpfung des Oidium Tuckeri auf den Trauben hat man teils dadurch zu erklären versucht, daſs das Überziehen der Rebteile mit dem Schwefelpulver ein mechanisches Hindernis für das Eindringen der Haftorgane des Pilzes in die Epidermis bildet, teils auch durch die Entwickelung von Schwefelwasserstoff oder von schwefliger Säure. Vff. bringen zunächst eine sehr ausführliche Besprechung der über diese Frage ausgeführten Arbeiten und geäuſserten Ansichten u. leiten dann aus ihren eigenen Verss. folgende Schlüsse ab. Man kann nicht bezweifeln, daſs der auf die Traube gestreute Schwefel sich unter dem Einflusse des Lichtes und der feuchten Luft in Schwefligsaureanhydrid, schweflige Säure und endlich in Schwefelsäure umwandelt. Das Anhydrid und die schweflige Säure schaden dem Pilzmycel und können es gänzlich töten, auch wenn sie nicht in groſsen Mengen vorhanden sind. Übrigens können beide in einer Menge von 0,016 g pro Liter Luft auch die Traube schädigen u. wahrscheinlich auch alle anderen Teile des Weinstocks. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, daſs der Schwefel mechanisch durch direkte Berührung dem Mycel schadet und auch durch seine Dämpfe, welche sich zwischen 25 u. 35° in wahrnehmbarer Menge bilden. Bei den Verss. der Vff., welche mit gesunden, noch an dem Stock hängenden Trauben angestellt wurden, konnte die Bildung von Schwefelwasserstoff nicht nachgewiesen werden, welche sich übrigens mit der Bildung von schwefliger Säure ausschlieſst. Auf kranken Trauben mag dies anders sein. (Staz. **19**. 257—78. Sept. 1890.) Sachsse.

Max Barth, *Die 1889er Ergebnisse der Rufacher Rebdüngungsversuche.* Vf. teilt Düngungsversuche mit, die zwar gering sind, aber durch ihr Verhältnis unter einander immerhin Schlüsse auf die Wirkung mancher Nährstoffkombinationen zulassen. Jede Versuchszelle umfaſste 36 Stöcke: Stallmist-, Fäkaltorf-, Kali- u. Phosphorsäuredüngungen sind im Herbste, die NH_3- u. Salpeterstickstoffdüngungen im Frühjahre gegeben worden. Aus den tabellarisch zusammengestellten Ergebnissen möge folgendes hervorgehoben werden: 100 Stöcke lieferten auf ungedüngtem Boden im Mittel 25,30 kg Trauben, deren Saft eine D. von 1,0819 mit 17,8% Traubenzucker u. 1,21% freie Säure aufwies. Mit Chilisalpeter in verschiedenen Mengen u. in mannigfacher Mischung mit Superphosphat, Thomasschlacke, Kalimagnesia schwankt das Gewicht der Trauben für 100 Stöcke zwischen 25,70—33,60, die D. des Saftes zwischen 1,0779—1,0833, der Zuckergehalt zwischen 16,93—18,10%, u. die freie Säure von 1,14—1,24%. Bei den übrigen Düngungsversuchen liegen die Ergebnisse für den Saft zwischen nachstehenden Grenzen: D. 1,0801 (Stallmist) bis 1,0856 (Fäkaltorf), Zuckergehalt des Traubensaftes: 17,68% (Fäkaltorf in Mischung mit Chilisalpeter, Kalimagnesia und Superphosphat) bis 18,59% (Fäkaltorf) und freie Säure: 1,17% (Fäkaltorf) bis 1,38 (Fäkaltorf u. Kalimagnesia). (Weinbau u. Weinhandel 1890. 139; VNa. **5**. 199—201. Rufach. Landw. Vers.-Stat.) Proskauer.

E. F. Ladd, *Untersuchung über den Mais.* Die Unters., welche ursprünglich weit umfangreicher angelegt war, bezieht sich auf den richtigen Zeitpunkt, zu welchem der Mais zur Ensilage geerntet werden muſs. Soweit die Unters. geführt worden ist, spricht deren Resultat zu Gunsten der Ensilage von in der Reife weit fortgeschrittenem Mais. (JAm. **12**. 369—92. Oktober [15/9.] 90. New-York City.) Sachsse.

Edgar Holzapfel, *Zur Wertbeurteilung der Futtermittel.* Vf. bespricht zunächst den Nährwert der einzelnen Nährstoffe und die Methoden zu ihrer Bestimmung; er betont, daſs man durch die Stutzer'sche Verdauungsmethode in Verb. mit der Reinproteïnbestimmung in der Lage ist, die wirklich verdaulichen Proteïnstoffe eines

Futtermittels festzustellen, da man durch die Reinproteïnbestimmung neben dem wirklichen Eiweifs auch die N-haltigen Extraktivstoffe erhält. Man erfährt zwar nicht, wieviel Eiweifssubstanzen in den verschiedenen Futtermitteln von jedem einzelnen Tiere verwertet werden, aber doch wieviel davon in gel. Form dem einzelnen Tiere dargeboten werden. Mithin liefert die Methode absolut unter einander vergleichbare Resultate von grofsem Werte für die Wertbeurteilung der Futtermittel. Die N-haltigen Substanzen, welche sich bei dieser Methode lösen, sind auch im tierischen Organismus durch den Verdauungsprozefs l. und können somit den Verdauungsorganen in assimilierbarer Form zugängig gemacht werden.

Infolge einer von dem Verein für Landwirtschaft zu Magdeburg u. der landw. Vers.-Stat. ebenda ausgeschriebenen Futtermittelkonkurrenz konnte eine Reihe von Unterss. der verschiedensten Futtermittel nach der angedeuteten Richtung hin ausgeführt werden. Es zeigte sich dabei, dafs die üblichen Rohproteïnbestimmungen keineswegs ein richtiges Bild von dem Werte der in den Futtermitteln enthaltenen N-Substanzen zu liefern im stande sind. Von den 38 unters. Futtermitteln wird aufser der Gesamtmenge der einzelnen Nährstoffe, des verdaulichen u. unverdaulichen Proteïns auch ihr Nährwert in Einheiten des Proteïns angegeben. (MZ. **19**. 842—44. 861—65. Magdeburg. Landw. Vers.-Stat.) Proskauer.

Glass, *Rübenschnitzelfütterung.* Die Rübenschnitzel sind für den Viehstand von der gröfsten Bedeutung geworden. Durch das in den Zuckerfabriken eingeführte Diffusionsverfahren hat das Überprod. der verarbeiteten Rüben, die Schnitzel, gegenüber der früheren Schörpe für die Viehfütterung entschieden an Wert gewonnen. Die völlig nassen Schnitzel werden geprefst, bestehen aber trotzdem bei der Abfuhr aus der Fabrik noch aus 80—90% W. u. nur aus 10—12% Trockensubstanz. Letztere enthält ungefähr 0,89% Eiweifs, 6,32% N-freie Stoffe u. 0,05% Fett. Bei der üblichen Einsäuerung der Schnitzel tritt selbst bei vorsichtigster Behandlung ein durchschnittlicher Verlust von 33⅓% ein, der sich für ganz Deutschland auf etwa 4½ Millionen Mark jährlich beziffert. Milchkühe können bis zu 40 Pfund, Mastochsen bis zu 80 Pfund, Mastschafe etwa 4, andere Schafe 2 Pfund Schnitzel pro Tag und Kopf bekommen. Ein grofser Übelstand bei der Verfütterung der Schnitzel ist deren hoher Gehalt an W. Im allgemeinen ist nach Ansicht des Vf. die Schnitzelfütterung der Gesundheit der Tiere nicht so zuträglich wie die Heufütterung. Diese Nachteile haben Märcker veranlafst, auf billigem Wege nasse Schnitzel in trockene zu verwandeln. Die Zuckerfabrik Körbisdorf hat eine Schnitzeltrockenanlage, wo aus 8 Ztr. nassen Schnitzeln mit einem Kostenaufwande von ca. 70 Pf. 1 Ztr. Trockenschnitzel hergestellt werden. Dieselben enthalten 7,8% Eiweifs, 1,4% Fett u. 53% N-freie Stoffe. Heu mittlerer Qualität enthält 9,5% Eiweifs, 2,3% Fett u. 40,3% N-freie Stoffe. Berechnet in üblicher Weise nach Werteinheiten erhält man bei Trockenschnitzeln somit 79,2, bei Heu nur 73,4. Die Verfütterung der so ausgetrockneten Schnitzel hat sich als vollkommen gesund erwiesen. Milch u. Butter nehmen danach keinen unangenehmen Geschmack an, u. selbst Pferde u. Schweine zeigen sich dieser Fütterung nicht abgeneigt. (DZJ. **15**. 1416—17. 7/11. 90.) Sachsse.

A. Stutzer, *Die stickstoffhaltigen Wertbestandteile der Futtermittel.* Vf. giebt einen geschichtlichen Abrifs über die diesen Gegenstand betreffende Frage. Nachdem man gefunden hatte, dafs der N der Futtermittel keineswegs nur dem Proteïn angehöre, gab Vf. seine Methode an, um die Proteïnstoffe von den anderen N-haltigen Verbb. zu trennen. Dieselbe beruht bekanntlich auf der Fällung ersterer durch Kupferoxydhydrat. Durch dieses Verfahren war das ehemalige Rohproteïn in zwei Bestandteile von ungleichem Nährwert zerlegt. Vf. suchte nun weiter nachzuforschen, ob das gereinigte Proteïn ein einheitlicher Stoff sei, wobei die Methode der künstlichen Verdauung angewandt wurde (vgl. **90**. I. 176). Vf. entwirft ein allgemeines

Bild über die Forschungen, welche während der letzten 10 Jahre auf diesem Spezialgebiete gemacht worden sind. Die darauf bezüglichen Forschungen sind heute noch nicht so weit gediehen, dafs ihre Ergebnisse unbedingt dem praktischen Landwirt übergeben werden dürften, und letzterer möge daher einstweilen die alten Futtertabellen und Fütterungsnormen in bisheriger Weise benutzen. (LJa. **19.** 855—66. 21/11. 90.) SACHSSE.

A. Stutzer, *Bemerkungen zu der Arbeit von R. Niebling* (**90.** II. 116) *über die künstliche Verdauung landwirtschaftlicher Futtermittel.* Vf. unterwirft Inhalt und Schlufsfolgerungen der Arbeit des genannten Autors einer Kritik u. führt den Nachweis, dafs die Ergebnisse von NIEBLING's Fütterungsversuchen nicht zu einem so absprechenden Urteil über seine (des Vf.) Methode berechtigen. (LJa. **19.** 867—73. 21/11. 90.) SACHSSE.

E. Wolff, *Fütterungsversuche mit Hammeln.* Die Versuche wurden angestellt unter Mitwirkung von H. SIEGLIN, C. KREUZHAGE, TH. MEHLIS u. C. RIESS. Vor der Mitteilung dieser Verss. bespricht indes Vf. noch andere Beobachtungen über das Verdauungsvermögen des Wiederkäuers für verschiedene Futtermittel, welche schon 1879 ausgeführt wurden, u. bei welchen W. v. FUNKE u. O. KELLNER mitwirkten. In den Verss. dieses Jahres handelte es sich um die Verdaulichkeit der Malzkeime, mit welchem gleichzeitig Wiesenheu verfüttert wurde. Die Verss. aus dem Jahre 1882/83 sollten Auskunft geben über die Verdauung von Hafer, Ackerbohnen, Leinsamen u. Lupinen ebenfalls durch Wiederkäuer. Bei den Verss. von 1885 wurde zunächst Wiesenheu gefüttert, später, nachdem die Tiere auf ihr Verdauungsvermögen für das verabreichte Wiesenheu geprüft worden waren, erhielten sie längere Zeit getrocknete Biertreber oder Bohnen, Hafer u. Mais. Die Verss. von 1885/86 sollten hauptsächlich darüber Auskunft geben, ob u. wiefern ein stickstoffreicheres Futter bei der Mästung von Hammeln vielleicht günstiger sich verhält als ein stickstoffärmeres Futter. Alles in allem hat die N-arme Maisfütterung in den vorliegenden Verss. eine anscheinend etwas bessere, jedenfalls aber, auf gleiche Nährstoffmenge berechnet, eine ebensogute Mastwirkung geäufsert wie die N-reiche Bohnenfütterung.

An das Vorstehende reihen sich vergleichende Verss. über künstliche u. natürliche Verdauung. O. KELLNER hat zuerst darauf hingewiesen, dafs die Bestimmung der Gallensäuren u. Gallenfarbstoffe im Kote der Tiere für die gesamten mit dem Kote ausgeschiedenen Stoffwechselprodukte viel zu wenig Stickstoff ergiebt, dafs dabei namentlich der in beträchtlicher Menge vorhandene tierische Schleim, das Mucin, gar nicht berücksichtigt wird. Auf Grund seiner Verss. kam KELLNER zu der Ansicht, dafs die Menge von 0,3—0,5 g N demjenigen Quantum N-haltiger Sekrete entspricht, welches nach der Verdauung von je 100 g beliebig zusammengesetzter organischer Substanz mit den unverdauten Futterresten aus dem Organismus der Herbivoren entfernt wird. Vf. weist zunächst an der Hand exakt durchgeführter Verss. anderer Forscher nach, dafs von einem auch nur annähernd konstanten Verhältnis 0,5 g N in den Stoffwechselprodukten der Faeces auf je 100 g der verdauten Trockensubstanz zunächst bei dem Schweine, Hund u. Mensch gar nicht die Rede sein kann. Da man es aber in der Landwirtschaft hauptsächlich mit eigentlichen Herbivoren zu thun hat, welche verhältnismäfsig viel Kot produzieren u. damit immer mehr oder weniger bedeutende Mengen von unverdauten u. unverdaulichen Futterbestandteilen aus dem Körper entfernen, so ist es von Interesse, zu untersuchen, ob vielleicht für diese Tiere, also zunächst für Wiederkäuer u. Pferd, das in Rede stehende Verhältnis von 0,4 : 100 insoweit zutrifft, dafs man davon in der Praxis bei der Berechnung der Fütterungsnormen eine direkte Anwendung machen könnte, womit dann bejahendenfalls auch der praktische Wert der künstlichen Verdauung des Futterstickstoffes nach STUTZER's Methode sich erhöhen würde.

Nach allem, was Vf. mitteilt, kann indes von einem hinreichend konstanten Mengenverhältnisse zwischen dem N der Stoffwechselprodukte im Kote u. der aus dem Futter verdauten Trockensubstanz keine Rede sein, weder mit Bezug auf die wiederkäuenden Tiere allein, noch viel weniger, wenn man die Versuchsresultate hinzu nimmt, welche bei dem Pferde, Schwein u. dem Menschen erzielt worden sind. Zu einem ähnlichen Resultate ist PFEIFFER gelangt, u. es möchte, wie dem Vf. scheint, überhaupt zweifelhaft sein, ob solches möglich ist und für die Praxis der Futterberechnung irgend einen wesentlichen Vorteil haben wird. Je nach der Art des Futters, hauptsächlich je nach der gröfseren oder geringeren Leichtverdaulichkeit desselben ist die Menge der im Kote entfernten Stoffwechselprodukte eine sehr ungleiche, nicht allein bei verschiedenen Gattungen der landwirtschaftlichen Tiere, sondern auch bei ein u. derselben Gattung, abgesehen von allen individuellen Einflüssen. Das Mucin, welches im Kote der pflanzenfressenden Tiere einen so wesentlichen Anteil hat an den betreffenden Stoffen, ist quantitativ offenbar beeinflufst durch die Menge u. mechanische Beschaffenheit des produzierten Kotes, u. ebenfalls werden Zersetzungsprodukte der Verdauungssäfte in wechselnder Menge im Kote zugegen sein, je nach der Quantität aber auch je nach der Qualität der verdauten Futterbestandteile. Von einem konstanten Faktor für die Stoffwechselprodukte mufs man ganz absehen, u. über einen etwaigen Wechsel desselben nach bestimmten, in der Praxis der Fütterung vorkommenden Verhältnissen können erst weitere Verss. am Tiere Aufklärung bringen. (LJa. **19**. 797—854. 21/4. 90. Hohenheim. Vers.-Stat.)

SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Dölter, *Einige Versuche über die Löslichkeit der Mineralien* (vgl. die kurze Notiz. **90**. II. 72. Min. u. geol. Ch.). Um für geochemische Vorgänge verwertbare Resultate zu erhalten, wurden möglichst auch in der Natur allgemeiner verbreitete Mittel, also Wasser, Kohlensäure, kohlensaure Alkalien, Carbonate von Ca, Mg, Fe, Chloride der Alkalimetalle u. der alk. Erden, Sulfate derselben etc. angewandt. Das feingeschlämmte Pulver der betreffenden Versuchsobjekte wurde in geschlossenem Glasrohre oder Flintenlaufe auf 80°, event. noch höher erhitzt. Die Resultate sind die folgenden: 1. Verss. über Löslichkeit in W. an Antimonit, Pyrit, Bleiglanz, Zinkblende, Arsenkies, Kupferkies, Bourmonit auf 80° erhitzt 31 Tage. Die genannten Schwefelverbindungen wurden als solche gel. u. blieben bei Verdunstung des Lösungsmittels als amorphe M. zurück. Die Menge des Gelösten wurde scheinbar dadurch sehr gemindert, dafs sich dasselbe im Verlaufe der Operation zum grofsen Teile krystallinisch wieder ausschied, da die Menge des angewandten W. eine zu geringe war (40—50 ccm) auf 0,5 g Substanz. In 100 Tln. W. lösen sich: 0,027 Bleiglanz, 0,085 Antimonit, 0,10 Pyrit, 0,048 Zinkblende, 0,021 Arsenkies, 0,03 Bournonit, bei Kupferkies ging fast nur Eisen in Lsg. Es wurden Neubildungen beobachtet von Bleiglanz, Antimonit, Pyrit, Kupferkies. — 2. Verss. genannter Mineralien mit Lsg. von Schwefelnatrium; angewandt wurde 1 g Substanz. Neubildungen waren z. Teil schon mit blofsem Auge sichtbar und waren überhaupt eingetreten bei Bleiglanz (gel. 2,3%). — Antimonit ging schon bei gewöhnlicher Temp. in Lsg., — bei Pyrit (gel. 10,6%), Zinkblende (gel. 1,5%), Bourmonit (gel. 3,9%) hier neben Täfelchen von B. noch Kryställchen von Bleiglanz und Antimonit. Arsenkies (gel. 3,2% Eisen), Kupferkies (gel. 0,11% Fe) sphenoidische Krystallbildungen. — 3. Verss. mit Oxyden: a. *Hämatit* mit W., gel. 0,13%, b. NaCl-Lsg., bei 14° gesättigt, 2,74 Fe_2O_3 gel., c. 10% Lsg. von Natriumcarbonat, 1,98% gel. a. u. b. Neubildung von Hämatittäfelchen. — *Zinnstein* von Schlaggenwald: a. mit dest. W. 0,067% gel., b. NaF-haltigem W. 0,08% gel. (Neubildung). — Rutil von Chiusella: a. mit W. 0,1% gel.,

b. mit NaF-haltigem W. 0,18; in beiden Fällen, besonders aber in letzterem Neubildung von Kryställchen. — 4. Verss. an Silikaten; als Gefäfse dienten Flintenläufe; die angewandte Temp. betrug 80—150°. *Anorthit* vom Vesuv. 3 Wochen bei 80°; in der Menge des Aufgelösten waren 0,03% SiO_2 — bei 180° 4 Wochen mit 10% Natriumcarbonatlsg.; gel. 20,7%, u. zwar: $3SiO_2$, $5Al_2O_3$, 12CaO. — *Nephelin* vom Vesuv in flüss. CO_2 20-täg. Einw. bei 28°. Aus dem 2% CaO enthaltenden Minerale wurde dieser Bestandteil vollständig entfernt; im ganzen wurden 9,5% gel. *Natrolith* in dest. W. nach 14 Tagen. 20% gel. davon 18,6 SiO_2, Al_2O_3 nur Sp., etwas CaO, in 10% Natroncarbonatlösung durch 14 Tage, 25% gel. davon $^9/_{10}SiO_2$, nahe $^1/_{10}Al_2O_3$ und wenig CaO, in CO_2-haltigem W. bei 120°, 24 Tage hindurch, 9% gelöst SiO_2, Al_2O_3 u. Ca im Verhältnis 10:7,4:1. *Chabasit* von Aufsig mit CO_2-haltigem W. nach 14 Tagen bei 130°, 2,2% gel.; $SiO_2 : Al_2O_3 : CaO$ = 1:0:1,6; mit 10% Lg. von Natroncarbonat bei 80° nach 14 Tagen gel. 3,42% SiO_2, 1,6 CaO; mit flüss. CO_2 gel. 14,4% (dies auf 100:44 SiO_2, 17,5 Al_2O_3 u. 38,4 CaO). *Heulandit* von Island wurde behandelt a. mit W., b. mit 10% Natroncarbonatlösung u. c. mit CO_2-haltigem W. bei 80, bezw. 120°; bei a. nur Spuren gel., bei b. 4,2% (67 SiO_2, 6 Al_2O_3, 22% CaO); bei c. 3,9% (im Verhältnis: 62 SiO_2, 25 Al_2O_3, 12 CaO); *Skolexit* in 10% Natroncarbonatlösung 33,9% gel. (darin wurden bestimmt 37 SiO_2, 4,8 Al_2O_3, 8,6 CaO). *Apophyllit* von Fassa in W. spurenhaft l. (nach 14 Tagen bei 90°); in CO_2-haltigem W. bei 120° in 21 Tagen 2,98% l. (darin 64% SiO_2, Rest CaO). *Gold.* 10% Natroncarbonatlösung durch 47 Tage bei 200—250° löste 1,22%; 112 ccm W. mit 10 g Natroncarbonat u. 4 g Natronsilikat in 45 Tagen bei 250° löste nur 0,101%, doch waren winzige Goldkryställchen, sowie opalartige SiO_2, selbst etwas Quarz neu. gebildet. (Tsch. **11.** 319—30.) SAUER.

G. Wyrouboff, *Untersuchungen über den Polymorphismus und die Pseudosymmetrie. Mit einem Holzschnitte.* Der erste, theoretische Teil der Arbeit fixiert im Anschlufs an die MALLARD'sche Hypothese das Verhältnis zwischen Polymorphismus, Pseudosymmetrie, Isomerie u. Allotropie, zu welchem Zwecke ein neuer Begriff die krystallinische Partikel (particule cristalline) zwischen das chemische Molekül u. den Krystall eingeschoben wird. Die Moleküle können sich zu untereinander verschiedenen, im allgemeinen aber nahe verwandten Gittern, Netzen (réseau), räumlich krystallinischen Partikeln anordnen. Das Zusammentreten der krystallinischen Partikeln erzeugt den Krystall, u. zwar einen symmetrischen, im Falle die Anordnung des zweiten höheren Grades, die der krystallinischen Partikeln, sich mit derjenigen der chemischen Moleküle deckt; pseudosymmetrische Krystalle entstehen bei der Differenzierung zwischen der Anordnung der Moleküle in der Partikel u. der Partikel im Krystall. Polymorphe Krystalle sind immer symmetrische; lassen sich die verschieden Formen durch Änderung der Temqeratur ineinander überführen (direkter Polymorphismus), so mufs sich demnach die räumliche Anordnung sowohl der Moleküle in der Partikel, als der Partikel im Krystall gleichzeitig u. gleichmäfsig ändern. Ändert sich nur die Anordnung der Partikel (indirekter Polymorphismus), so zerfällt der Krystall in eine Vielheit von Krystallen, deren Orientierung von der ehemaligen Form unabhängig ist, eine Erscheinung, welche sich mit dem von SCHERER eingeführten Begriff der Paramorphosen deckt. — In einem zweiten Teile werden neuere und frühere Unterss. an einer Anzahl von Körpern besprochen, die sich, wie folgt, zusammenfassen lassen. 1. *Rubidiumdichromat.* Über den Bezug der stabilen Formen des Salzes zu verwandten Körpern giebt die Tabelle Aufschlufs:

	a	: b :	c	bc	ac	ab	Spaltbarkeit	D.
$Rb_2Cr_2O_7$ (triklin):	0,9858	1	1,7574	93° 52′	89°	98° 36′	001.100.010	3,125
$K_2Cr_2O_7$ (triklin):	1,012	1	1,815	90° 52′	98°	96° 13′	001.100.010	2,670
$Rb_2Cr_2O_7$ (monokl.):	1,0175	1	1,815	90°	90°	92° 53′	010 (wenig)	3,021
$(NH_4)_2Cr_2O_7$(monokl.):	1,027	1	1,7665	90°	90°	93° 42′	—	2,150

Auf Grund der Unterss. u. Mk. und unter Erhöhung der Temperatur kommt der Vf. zu folgenden Resultaten: das Salz ist trimorph mit zwei auch bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Formen, durch Temperaturwechsel nicht aufeinander zurückführbar; eine dritte, mit dem Kaliumdichromat isomorphe, entsteht bei höherer Temperatur und setzt sich beim Abkühlen nur langsam um. 2. Das *Kaliumdichromat* ist ebenfalls trimorph: eine dritte, monokline Form ist bei höherer Temperatur stabil, eine zweite trikline Form existiert nur innerhalb enger Temperaturgrenzen um 66° herum; eine dritte, monokline Form ist bei höherer Temperatur stabil. 3. *Natriumsulfat.* Mindestens vier Polymorphien sind unterscheidbar: a. rhombisch (*Thenrdit*), bis 200° stabil; b. eine wahrscheinlich monokline Form, bis 230° stabil, aber wenig untersuchbar, weil mit der vorhergehenden u. der nächsten meist innig gemengt; c. eine dem Kaliumsulfat analoge rhombische Form, aber weniger stark doppeltbrechend und mit negativer Bisektrix, stabil bei höherer Temperatur bis zu 500°, D. 2,696; d. eine hexagonale, optisch negative Form, stabil über 500° und isomorph mit dem bei 650° stabilen Kaliumsulfat. 4. *Lithiumsulfat* ist trimorph: eine monokline Form ist stabil bei gewöhnlicher Temperatur, eine tesserale entsteht über 500° u. eine hexagonale oder rhombische Form mit geringer Doppelbrechung u. einer nur auf kleine Temperaturdifferenzen beschränkten Existenzfähigkeit um 500° herum. (BMfr. **13**. 277—319. 12/12. [13/11.*] 90. Paris.) Nies.

F. W. Clarke u. **E. A. Schneider**, *Experimentaluntersuchungen über die Konstitution der natürlichen Silikate.* Die Methode der Unters. war für die sämtlichen Silikate die gleiche und bestand aufser der Analyse des auf seine Reinheit u. Mk. geprüften Materials und der Bestimmung des W. bei verschiedener Temperatur namentlich in einem Vergleich der Zersetzlichkeit durch wss. und trockenen HCl, wobei sich eine grofse Verschiedenheit je nach dem Aggregatzustand des HCl herausstellte. Die Unters. wurde derart ausgeführt, dafs das gepulverte Material in einem Platinschiffchen und eingeschlossen in ein Glasrohr einem langsamen Strom von getrocknetem HCl ausgesetzt wurde, wobei man die Temperatur durch Indikatoren, die zugleich mit erhitzt wurden, und von denen während des Experiments einer flüssig, der andere ungeschmolzen erhalten wurde, regulierte. Als solche Indikatoren dienen Bleijodid (F. 383°), Zink (F. 412°), Chlorblei (F. 498°) und Jodsilber (F. 527°). Als allgemein gültiges Resultat ergiebt sich für die Einw. des trockenen HCl, dafs nur diejenigen Silikate angegriffen werden, welche die einwertige Gruppe Mg—OH enthalten; bei der Rk. wird nur in W. l. Chlorid, kein unl. Oxychlorid gebildet, was sich auch bei einem Kontrollversuche mit künstlichem MgO ergab, das fast gänzlich in Chlorid übergeführt wurde, während der natürliche *Brucit* (Analyse 29) trotz vielstündiger Einw. nur zu etwa 1,7 % in Chlorid übergeführt wurde, eine Anomalie, für welche die Ursache nicht ganz klar gelegt werden kann.

1. *Olivin;* der analysierte ist ein als Edelstein verwendeter, durchsichtiger Chrysolith vom Fort Wingate, Neumexiko. Während bekanntlich wässerige Salzsäure Olivin mit Leichtigkeit löst, führte eine 22 stündige Erhitzung mit HCl-Gas nur etwa 1,9 % MgO und Fe_2O_3 in Chlorid über, dem Fehlen des Hydroxyls entsprechend.

2. *Talk;* der analysierte stammt von Hunters Mill, Fairfax County, Virginia. Der Talk, der sowohl gegen gasförmige, wie auch gegen flüssige Salzs. aufserordentlich widerstandsfähig ist, ist als ein saures Metasilikat aufzufassen, welches sich beim Glühen nach der Gleichung $Mg_3H_2(SiO_3)_4 = H_2O + SiO_2 + 3MgSiO_3$ spaltet: nach dem Glühen waren 15,36 % SiO_2 in Soda löslich, während das berechnete 1/4 der SiO_2 15,57 % beträgt. Auch hier ist keine angreifbare Hydroxylgruppe vorhanden.

3. *Serpentin*; analysiert wurden: 3. mattgrüner *Serpentin*, aus Pyroxen entstanden,

von Montville, New-Jersey; 4. dunkelgrüner von Newburypor, Massachusetts; 5. *Chrysotil* von Montville; 6. *Pikrolith* von Buck Creek, Nordcarolina; 7. derber *Serpentin* von Corundum Hill, Nordcarolina. Wss. Salzs. zers. alle Serpentine leicht, aber auch gasförmige greift sie an. Es wurden nach 41—78stündiger Einw. als Chloride auslaugbar:

	3.	4.	5.	6.	7.
MgO	10,14	16,73	9,98	11,38	15,25
R_2O_3	—	0,43	—	0,66	0,51;

hiernach und nach dem Verhalten der Wasserabgabe ist die Annahme der Formel $Mg_2(SiO_4)_2H_3(MgOH)$ gerechtfertigt. Die Angabe DAUBREE's, dafs sich Serpentin beim Glühen in Olivin und Enstatit spalte, konnte bestätigt werden.

4. *Chlorite;* analysiert wurden: 8. *Ripidolith* von Westchester, Pennsylvanien; 11. *Prochlorit* von Washington, District Columbia; und 14. *Leuchtenbergit* aus der SCHISCHIMSK'schen Grube bei Slatoust. Alles W. ist Konstitutionsw., weshalb CLARKE's früher ausgesprochene Ansicht, die Chlorite seien Glimmer plus Krystallw., hinfällig wird. In 19—31 Stunden der Einw. wurde durch HCl-Gas von MgO in Chlorid übergeführt von Nr. 8 = 13,46, von Nr. 11 = 1,51%, von Nr. 14 = 6,29%. Bei der Diskussion, von welcher Nr. 14 ausgeschlossen wurde, weil eine W. LINDGREEN ausgeführte Unters. u. Mk. zum Nachweis fremder Einschlüsse führte, ergiebt als wahrscheinlichste Zus. für den Ripidolith ein Gemisch der Moleküle $Mg_2(SiO_4)$, $(MgOH)_3H$ und $Mg_2(SiO_4)_2(AlO_2H_2)_3H$ im Verhältnisse 1 : 1, wie es unter Nr. 10 berechnet ist und mit der unter Nr. 9 umgerechneten Analyse verglichen wird. Für den Prochlorit, dessen abweichendes Verhalten gegen das HCl-Gas durch seinen hohen Eisengehalt erklärt wird, ist unter Nr. 13 für die Formel $Mg_{42}(SiO_4)_{42}R^{I}_{79}$, worin R^{I} = MgOH : FeOH : AlH_2O_2 = 1 : 3 : 6 eine Berechnung durchgeführt, welche mit der korrigierten Analyse Nr. 12 verglichen wird.

5. *Glimmer;* analysiert wurden: 15. *Phlogopit* von Burgess, Ontario, Canada; 18. *Phlogopit* von Edwards, St. Lawrence County, New-York; 19. gewöhnlich als *Lepidomelan* bestimmter Eisenglimmer von Port Henry, New-York. HCl-Gas wirkt fast gar nicht, nur bei dem Edwardsglimmer steigt der das als Chlorid auslaugbare MgO auf 1%, was auf Beimengung von Chlorit oder Serpentin zurückgeführt wird. Unter Nr. 17 werden die Werte für $Al(SiO_4)_3Mg_3KH + Al_2(SiO_4)_3Mg_2K(MgF)$ im Verhältnis der beiden Moleküle von 1 : 1 berechnet und mit der korrigierten Analyse Nr. 16 des Burgessglimmers verglichen. Die Analyse des Edwardsglimmers ist, wenn man den der Existenz von MgOH entsprechenden Abzug macht, der Formel $Al(SiO_4)_3Mg_3KH_2$ vollkommen entsprechend. Der Glimmer von Port Henry endlich, dessen Analyse unter Nr. 20 entsprechend umgerechnet ist, kann ungezwungen (wie Nr. 21 zeigt) auf eine Mischung der drei Moleküle $Al_2(SiO_4)_3Fe^{II}_2KH$, $Fe^{III}_2(SiO_4)_3Fe^{II}KH$ und $Al(SiO_4)_3Mg_3KH_2$ im Verhältnis 2 : 1 : 1 bezogen werden.

6. *Vermiculite*; analysiert wurden: 22. *Jefferisit* von Westchester, Pennsylvanien, und 23. *Kerrit* von Franklin, Macon County, Nordcarolina. Der Gehalt an W. trennt sich, wie die Analysen zeigen, in drei Teile: ganz lose gebundenes W., Krystallw. u. Konstitutionsw. Gasförmiger HCl führt beim Jefferisit nach 32 Stunden 3,98% MgO und 1,38% R_2O_3, beim Kerrit 3,16% MgO und 0,09% R_2O_3 in Chlorid über. Für ersteren (umgerechnete Anal. Nr. 24) ist unter Nr. 25 die Formel $AlO_2MgSiO_4R^{I}_2 . 3H_2O + Al_2(SiO_4)_3Mg_2H_2 . 3H_2O$ berechnet, in der etwa $^1/_3$ von R^{I} = MgOH und $^2/_3$ vom W. ganz lose gebunden ist, während das dritte Drittel unter 300° entweicht. Ist dies eine Mischung von 1 Hydroclintonit mit 1 Hydrobiotit, so kann der Kerrit als eine Mischung von 1 Hydroclintonit mit 5 Hydrophlogopit, letzterer von der Formel $Al(SiO_4)_3Mg_3H_3 . 3H_2O$ (unter Nr. 28 berechnet) betrachtet werden, wie dies

der Vergleich der Berechnung unter Nr. 27 mit der korrigierten Analyse Nr. 26 zeigt. Hier sind $^2/_3$ von R^I durch MgOH ersetzt und wiederum $^2/_3$ des W. ganz lose gebunden.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	NiO	MnO	MgO	CaO	H_2O	Summe
1.	41,98	—	0,51	5,71	0,42	0,10	51,11	—	0,28	100,11
2.	62,27	0,15	0,95	0,85	—	Sp.	30,95	—	4,91	100,98
3.	42,05	—	0,30	0,10	—	—	42,57	0,05	14,66	99,73
4.	41,47	1,73		0,09	—	—	41,70	—	15,06	100,05
5.	42,42	0,63	0,62	best.	0,23	—	41,01	Sp.	15,64	100,55
6.	42,49	1,72	3,33	1,88	0,61	—	36,53	—	13,21	100,22
7.	41,90	0,71	0,91	n. best.	0,10	—	40,16	—	16,16	99,94
8.	29,87	14,48	5,52	1,93	0,17	1,56[1]	33,06	—	13,60	100,19
9.	31,18	19,87	—	—	—	—	35,74	—	13,21	100
10.	31,09	19,82	—	—	—	—	36,27	—	12,82	100
11.	25,40	22,80	2,86	17,77	—	0,25	19,09	—	12,21	100,38[2]
12.	25,40	22,80	2,86	17,77	—	—	19,09	—	11,26	99,18
13.	24,88	25,37	—	17,91	—	—	19,90	—	11,94	100
14.	32,27	16,05	4,26	0,28	—	—	29,75	6,21	11,47	100,29
22.	34,20	16,58	7,41	1,13	—	—	20,41	—	21,14	100,87
23.	38,13	11,22	2,28	0,18	0,48	Sp.[3]	27,39	—	20,47	100,15
29.	—	—	0,39	n. best.	—	0,97	67,97	—	30,81	100.14

[1] Cr_2O_3. — [2] Mit Spuren von F. — [3] CoO.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	NiO[1]	BaO	MgO
15.	39,66	0,56	17,00	0,27	0,20	—	—	0,62	26,49
16.	41,04	—	17,59	—	—	—	—	—	27,39
17.	41,09	—	17,46	—	—	—	—	—	27,39
18.	45,05	—	11,25	—	0,14	—	—	—	29,38
19.	34,52	2,70	13,22	7,80	22,27	0,41	0,30	—	5,82
20.	37,02	—	13,39	7,90	22,56	—	—	—	6,30
21.	37,41	—	13,34	8,34	22,51	—	—	—	6,26

[1] Und CoO.

	Li_2O	Na_2O	K_2O	H_2O	F	P_2O_5	Summe	O[1]	Rest
15.	—	0,60	9,97	2,99	2,24	Spur	100,60	0,94	99,66
16.	—	—	10,62	2,03	2,29	—	100,96	0,96	100
17.	—	—	10,73	2,07	2,17	—	100,91	0,91	100
18.	0,07	0,45	8,52	5,37	—	—	100,23	—	—
19.	0,04	0,16	8,59	4,39	0,34	Spur	100,54	0,14	100,40
20.	—	—	9,08	3,75	—	—	100	—	—
21.	—	—	9,79	2,35	—	—	100	—	—

[1] Dem F. äquivalente Menge.

	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Konstitutions-wasser	H_2O bei 250—300°	H_2O über H_2SO_4
24.	34,97	21,91	21,51	6.52	4,30	10,79
25.	34,00	21,67	22,67	6,37	5,10	10,19
26.	38,51	12,79	28,02	6,61	4,35	9,72
27.	38,83	12,38	29,12	6,55	4,37	8,75
28.	41,66	11,84	27,77	6,25	4,16	8,32.

	W. über H_2SO_4	W. bei 105°	250—300°	383—412°	498—527°	Rotglut	Weifsglut
2.	—	0,07	0,06	—	—	4,43	0,35
3.	—	0,96	0,55	0,27	0,23	12,37	0,28
4.	—	1,20	0,55	—	—	13,01	0,30
5.	—	2,04	0,71	0,27	0,56	11,81	0,25
6.	—	1,53	0,44	0,62	—	10,58	0,04
7.	—	2,26	1,01	0,98	0,42	11,32	0,17
8.	—	—	0,95	0,49	—	10,74	0,42
11.	—	0,80	0,15	0,62	0,09	10,55	—
14.	—	0,38	0,21	—	—	10,69	0,19
15.	—	0,66	0,35	—	—	1,98	
18.	—	—	0,73	—	—	0,73	3,01
19.	—	0,57	0,45	—	—	3,37	
22.	10,56	—	4,20	—	—	6,18	0,20
23.	9,62	0,24	4,10	—	—	6,27	0,24

(Sil. [3.] **40.** 303—12. 405—15 u. 452—57. 1/10. 1/11. u. 1/12. [7/7.] 90. Washington. Lab. der geolog. Landesunters. d. Ver. Staaten; ZKr. **18.** 386—418.) NIES.

W. Markownikow, *Berichtigung zum Aufsatze über den Dihydrothenardit.* Vf. hat vor einiger Zeit (**87.** 1176; **90.** II. 840) ein angeblich vom See Gori im zentralen Kaukasus stammendes Mineral als Dihydrothenardit $Na_2SO_4 + 2$ aq. beschrieben. In die Analyse desselben hat sich jedoch ein unaufklärbarer Irrtum eingeschlichen, u. hat eine neuerdings von SCHTSCHUKAREW wiederholte Analyse einen Magnesiagehalt u. eine Zus. (H_2O 17,12, $MgSO_4$ 30,95, Na_2SO_4 51,47, NaCl 0,46%) ergeben, die den analysierten Körper als thenardithaltigen Astrakanit. Das Resultat ist insofern von Interesse, als es zeigt, dafs aus einer Lsg. wasserfreies Na_2SO_4 mit Hydraten seiner Doppelsalze bei verhältnismäfsig niedriger Temperatur krystallisieren könne. Bemerkt sei noch, dafs sich nachträglich für das Mineral eine andere Provenienz ergab: der Nadarbischansee. (Ž. **22.** I. 26—27.) JANEČEK.

St. Meunier, *Über die Rolle des Fluors bei Mineralsynthesen.* Die Bedeutung des Fluors als „agent minéralisateur" ist bekannt. Weitere recht interessante Belege hierfür bieten neue Verss. des Vfs. Bei gewöhnlichem Koksfeuer wurde in einem Graphittiegel ein Gemisch von 32 Tln. geglühter SiO_2, 8 Tln. geschmolzener Pottasche und 44 Tln. von Fluoraluminium geschmolzen und mit dem Ofen erkalten gelassen. Das Schmelzprod. zeigte einen krystallinen Schimmer u. erwies sich vorwiegend bestehend aus *Sillimanit* und *Tridymit.* Um die Darst. von Anorthit zu versuchen, wurde das Kali durch Kalk ersetzt, das Gemisch bestand aus: 43 SiO_2, 20 Kalk u. 60 Fluoraluminium (das doppelte der theoretisch geforderten Menge); das glasige Schmelzprod. enthielt gleichfalls gröfsere Mengen von Sillimanit u. Tridymit. Obwohl nun Kali und Kalk in die Verbindung nicht eintreten, so mufs ihre Ggw. für Entstehung, besonders des Tridymits, nötig sein, denn indem ST. CLAIRE DEVILLE früher Kieselsäure u. Fluoraluminium bei sehr hoher Temperatur erhitzte, erhielt er keine krystallisierte SiO_2, sondern nur Sillimanit. Anders wird der Effekt, wenn Kali u. Kalk gleichzeitig verwendet werden (26 Tle. gegl. SiO_2, 12 CaO, 2 Pottasche, 25 Fluoraluminium); Vf. erhielt das, was die Experimente anstrebten, *künstlichen* Feldspat, und zwar von ähnl. Zus. wie Labrador. Derselbe zeigt die charakteristische Auslöschung u. die Zwillingsbildung nach dem Albitgesetze. Die Mitwirkung des Fluors kann man durch Ausfütterung des Tiegels mit Kryolit herbeiführen, wie es bei der

künstlichen Darst. von Nephelin u. Leucit geschah. Für Nephelin wurde überdies ein Gemisch von 22 SiO_2, 17 Al_2O_3, 0,2 Fe_2O_3, 8 Soda, 2 Pottasche, 1 Kalk angewandt u. mit feingepulvertem Kryolit überschichtet. Die Schmelzmasse enthält zahlreiche Nadeln von Sillimanit u. zahlreiche, 0,15 mm lange u. 0,09 mm dicke Prismen, welche alle optischen und krystallographischen Eigentümlichkeiten des Nephelins zeigen; wurde die Mischung unter sonst gleichen Bedingungen aus 27 SiO_2, 12 Al_2O_3, 10 Pottasche gebildet, so zeigte die erkaltete, glasige Schmelze aufser zahlreichen, farblosen Nadeln die charakteristischen, mit Einschlüssen versehenen Leucitdurchschnitte. — Nach diesen Verss. ist es also ziemlich leicht, ohne Anwendung sehr hoher Temperaturen in relativ kurzer Zeit unter Mitwirkung von Fluor, Labrador. Nephelin u. Leucit künstlich darzustellen. (Cr. **111.** 509—11. [6/10.*] 90.) SAUER.

St. Meunier, *Experimenteller Beitrag zur Geschichte der Mangandendriten.* Während eine Eintragung von Kalk in eine wss. Eisensulfatlösung sehr bald die Ausfällung eines eisenhydratischen oder limonitischen Niederschlages bewirkt, so entsteht nichts ähnliches von Manganniederschlag bei Anwendung von Manganlösung, selbst nicht nach Wochen. Untersucht man nun die in der Natur vorkommenden Dendriten, so ist an dem Resultate der Analyse das besonders merkwürdig, dafs dieselben nicht aus reinem Manganoxydhydrat bestanden, sondern noch als beträchtliche Beimengung Eisen enthielten:

1. Dendriten auf Eisenmergeln von Pautin (Seine);
2. Dendriten auf Kalksandstein von Orsay (Seine et Oise);
3. Dendriten auf kompaktem Kalk (Konkretionen von Issy);
4. Dendriten auf Jurakalk von Lussac.

	M_2O_3	Fe_2O_3	Wasser
1.	77,2	4,7	18,1
2.	76,3	6,3	16,4
3.	75,9	7,9	16,2
4.	75,2	7,8	17,0

Nachdem dies festgestellt war, wurde der Manganlösung etwas Eisensulfat zugefügt, es begannen sich nun in der That schwarze, mit ockerigem Material gemischte Niederschläge zu bilden, u. zwar genügen ganz geringe Mengen des Eisensalzes, um den Manganniederschlag zu veranlassen. Wurden nun gröfsere Fragmente vom Kalkstein in die entsprechenden Lsgg. geworfen, so überzogen sich dieselben zunächst mit einer festhaftenden Schicht von Eisenoxydhydrat, darauf folgte Manganoxydhydrat; die Ablagerung erfolgte in Flecken, und waren die Kalkstücke von Klüften durchzogen, dann auch auf den Klüften, u. zwar ganz in dendritenähnlichen Formen. (Cr. **111.** 661—64. [3/11.*] 90.) SAUER.

E. Fremy u. **A. Verneuil**, *Synthese des Rubins.* Vf. (FREMY) berichtet über verschiedene Verbesserungen, die er an seiner Methode angebracht hat. Statt absolut reines Aluminiumoxyd anzuwenden, wird jetzt Aluminiumoxyd angewandt, das durch Kaliumcarbonat alkal. gemacht worden ist. Der Zusatz von Alkali vermindert die Reinheit der Krystalle nicht, sondern erleichtert die regelmäfsige Krystallisation u. giebt den Krystallen eine schöne Farbe. Bei den früheren Verss. wurde grofses Gewicht auf die innige Mischung der Substanzen gelegt, welche den Rubin bilden sollen. Jetzt findet es Vf. passend, das chrom- u. kalihaltige Aluminiumoxyd von den Fluoriden der Alkalien u. Erdalkalien zu trennen. Die Rkk., durch welche der Rubin erzeugt wird, geben auf diese Weise zwischen den Gasen und Dämpfen vor sich, was zur Darst. von harten und rhomboedrischen Rubinen notwendig ist. Bei den früheren Verss. dauerte die Zeit der Calcination selten mehr als 24 Stdn., jetzt

eine volle Woche, ja Vf. wünscht selbst, dieselbe auf mehrere Monate verlängern zu können. Die Länge der Calcination hat auf den Umfang der Krystalle großen Einfluß. Wichtige Veränderungen sind ferner an dem Brennmaterial u. den Öfen getroffen worden. Die Koksöfen sind durch Gasöfen ersetzt worden, welche eine konstante und sehr hohe Temperatur geben. Die Tiegel werden nicht mehr von der Asche des Brennmateriales angegriffen und sind durch viel größere Tiegel ersetzt worden.

Man findet in der Natur Rubine, welche in Saphir übergehen, ebenso findet man auch unter den künstlichen roten Krystallen häufig violette oder blaue, selbst solche, welche auf der einen Seite rot, auf der anderen blau sind. Hieraus läßt sich bezüglich des Farbstoffes der Schluß ziehen, daß es wahrscheinlich dasselbe Metall sein muß, vielleicht Chrom in verschiedenen Oxydationsstufen, welches in beiden Fällen die Färbung bedingt. Verss., um zu prüfen, wie weit die künstlichen Rubine in der Praxis (z. B. zum Schmucke oder in der Uhrmacherkunst) die natürlichen ersetzen können, werden angestellt. (Cr. **111**. 667—69. [10/11.* 90.].) SACHSSE.

Henri Becquerel u. Henri Moissan, *Flußspat von Quincié.* Die Eigenschaft vieler Flußspate, beim Zerschlagen einen eigentümlichen Geruch zu entwickeln, ist bekannt. Eine sehr bekannte Varietät trägt den Namen autozonierter Flußspat u. ist zur Erklärung ihres eigentümlichen Geruches bereits Gegenstand vieler Unterss. und Hypothesen gewesen. Der von den Vff. untersuchte Flußspat stammte von Quincié bei Villefranche (Rhône). Derselbe bildete dunkelviolette Krystalle, die stellenweise von rötlichen Adern durchzogen waren. Die Analyse ergab, daß das Mineral zu 70,47% aus CaF_2 bestand, der Rest war SiO_2, etwas Eisen- u. Aluminiumoxyd u. Glühverlust (2,10). Mangan war in bestimmbaren Mengen nicht vorhanden. Pulvert man den Flußspat, so entwickelt sich ein durchdringender Geruch, der an Ozon, zugleich aber auch an Fluor erinnert. Das dabei sich entwickelnde Gas bläut ozonometrisches Papier. Zerreibt man den Flußspat mit trockenem Chlorkalium, so erhält man eine deutliche Chlorentwickelung, die man nachweisen kann, wenn man das den Mörser bedeckende Uhrglas mit etwas W. anfeuchtet und dieses dann mit Silbernitrat prüft. Pulvert man den Flußspat für sich allein, so erhält man kein Chlor. Jod und Brom werden aus ihren K-Verbb. in Freiheit gesetzt. Erhitzt man den Flußspat auf Rotglut, so zerspringt er, verliert seine Farbe u. wird ockerartig, beim Zerreiben entwickelt er dann kein Ozon mehr. Erwärmt man aber den Flußspat nur auf 250° eine Stunde lang, was vollkommen hinreicht, um Ozon zu zerstören, so zeigt sich beim Zerreiben dennoch eine starke Rk. auf ozonometrisches Papier. Hieraus folgt, daß das Ozon nicht in dem Minerale enthalten ist, sondern erst durch eine sekundäre Reaktion entwickelt wird, d. h. durch Einw. des sich entwickelnden Fluors auf die Feuchtigkeit der Umgebung, Zers. derselben unter Bildung von HF u. von ozonisiertem Sauerstoffe. Erhitzt man das Flußspatpulver in einem Probierglase, so werden dessen Wandungen angegriffen. Mit SiO_2 gemischt u. erhitzt, erhält man ein Gas, welches in einem Tropfen W. eine Trübung von ausgeschiedener Kieselsäure bewirkt. Beide Rkk. sprechen für die Anwesenheit von freiem Fluor. Stücke des Flußspates wurden mit W. übergossen, welches anfangs neutral, nach einigen Tagen saure Rk. annahm. Nachdem dieses Wasser langsam zwischen zwei Uhrgläsern verdunstet war, zeigten sich dieselben deutlich angegriffen. Alle diese Verss. wurden auch mit Flußspat anderer Herkunft wiederholt, aber mit negativem Erfolge. Der Flußspat von Quincié enthält also eingeschlossenes Gas, welches man sich entwickeln sieht, wenn man Stückchen u. d. Mkr. zertrümmert, dieses Gas enthält etwas freies Fluor. (Cr. **111**. 669—72. [10/11.* 90.].) SACHSSE.

Analytische Chemie.

Neue Vereinbarungen *mit den Versuchsstationen und Handelschemikern zwecks gemeinsamer Methoden.* (Verhandelt in Bremen, 18/9. 90.) A. *Die Vorbereitung der Proben im Laboratorium* (vgl. Orig.). B. *Unters. phosphorsäurehaltiger Düngemittel.* 1. *Superphosphate:* 20 g werden in einer Literflasche mit 800 ccm W. übergossen u. 30 Minuten fortwährend geschüttelt (Schüttelvorrichtung), dann zur Marke aufgefüllt, die Fl. durchgeschüttelt u. filtriert. 2. Die Lsgg. der *Doppelsuperphosphate* werden erst mit HNO_3 gekocht, auf 25 ccm Lsg. 10 ccm rauch. HNO_3. 3. Die P_2O_5-Bestimmung geschieht nach der Molybdänmethode; über die Citratmethode liegt eine fertige Vereinbarung, welche erst angebahnt werden soll, noch nicht vor. 4. *W.* wird durch Trocknen von 10 g während 3 Stdn. bei 100° bestimmt. 5. P_2O_5 im Knochenmehl, Fischguano, Fleischdünger, Rohphosphaten u. Gesamt-P_2O_5 in Superphosphaten. 5 g werden in 50 ccm Königswasser (3 Tle. HCl von D. 1,12 u. 1 Tl. HNO_3 von D. 1,25) gel. oder mit 20 ccm HNO_3 (D. 1,42) und 50 ccm H_2SO_4 (D. 1,8) $^1/_2$ Stde. gekocht. C. *Bestimmung von* Fe_2O_3 *u.* Al_2O_3 *in Rohphosphaten u. Guano.* Nach Glaser. 5 g Phosphat werden in 25 ccm HNO_3 (D. 1,2) und in ca. 12,5 ccm HCl (D. 1,12) gel. u. auf 500 ccm verd. 100 ccm Filtrat = 1 g Substanz werden in $^1/_4$ Literkolben gebracht, dazu kommen 25 ccm H_2SO_4 (D. 1,84). Man läfst den Kolben ca. 5 Minuten stehen, schüttelt ihn einige Male, setzt dann 100 ccm 95%ig. A. zu, kühlt den Kolben ab, füllt mit A. bis zur Marke u. schüttelt gut durch, füllt wieder mit A. auf (da Kontraktion stattgefunden), schüttelt wieder durch und filtriert nach 1-stdg. Stehen. 100 ccm Filtrat = 0,4 g verdampft man in einer Pt-Schale, bis der A. fort ist. Die Lsg. wird dann in einem Becherglase mit 50 ccm W. versetzt und zum Sd. erhitzt; nach dem Erkalten mit NH_3 alk. gemacht, NH_3 weggekocht, die Lsg. erkalten gelassen, der Nd. abfiltriert, mit h. W. ausgewaschen, geglüht u. als Eisenthonerdephosphat gewogen. D. *Thomasschlacke*: a. Aufschliefsen mit konz. H_2SO_4 ist nicht mehr zu empfehlen als Lösen in HCl nach Müller. b. *Feinmehlbestimmung.* Nach der Bonner Vorschrift. 50 g Phosphatmehl werden in ein Sieb, dessen Siebfläche nicht unter 20 cm Durchmesser besitzt und aus dem Drahtgewebe Nr. 100 von Amandus Kahl, Hamburg (glattes Gewebe) dargest. ist, gethan und 15 Minuten lang mit der Hand oder mittels Schüttelvorrichtung geschüttelt. E. *Unters. N-haltiger Düngemittel.* 1. N in Form von Blut, Fleischmehl und ähnlichen organ. Stoffen wird nach Kjeldahl oder mit Natronkalk bestimmt. 2. N in Form von NH_3 wird durch Dest. mit 5%-ig. NaOH, CaO oder MgO, oder nach Kjeldahl bestimmt. 3. *Salpeter*-N in Gemischen ist nach Schlösing-Grandeau oder Lunge, der Gesamt-N nach Kjeldahl-Jodlbauer oder einem ähnlichen Verf. zu bestimmen. In Peruguano ist der Gesamt-N nach Kjeldahl-Jodlbauer oder einem ähnlichen Verf. zu bestimmen. 4. N im Salpeter. Es ist eine direkte Methode anzustreben. (ZAng. 1890. 701—2.) Hefelmann.

J. Alfred Wanklyn, *Notiz über Priestley's Methode zur Bestimmung des Sauerstoffes in der Luft.* Die älteste Methode zur Bestimmung des Sauerstoffes in der Luft ist die von Priestley angegebene, bei welcher sich der Sauerstoff mit Stickoxyd zu NO_2 vereinigt, welches von W. absorbiert wird. Der Grund, weshalb diese Methode verlassen wurde, lag darin, dafs Priestley grofse Mengen W. als Sperrflüssigkeit anwendete, und dafs der in diesem gelöste Sauerstoff sich gleichfalls mit NO verband. Bei der von dem Vf. verbesserten Methode (**90.** II. 773 u. 792) wird dieser Fehler vermieden und die Methode dadurch zu einer der genauesten gemacht. Die Luft wird in einer Bürette gemessen, dann in eine Wasser enthaltende Hempel'sche Gaspipette gebracht, darauf wird das NO in der Bürette gemessen und ohne durch W. zu streichen zu der Luft in die Gaspipette geleitet. Dort erfolgt die Bildung

und Absorption von NO_2, und der Rückstand wird in der Bürette gemessen. (ChN. **62**. 263.) BODLÄNDER.

B. Brauner, *Die mafsanalytische Bestimmung des Tellurs.* Von den beiden vorgeschlagenen Methoden giebt nur die erste genügende Resultate. Sie beruht auf der Reduktion von Lösungen von TeO_2 oder $TeCl_4$ durch Zinnchlorür nach den Gleichungen:

$$TeCl_4 + 2SnCl_2 = Te + 2SnCl_4$$
$$TeO_2 + 2SnCl_2 + 4HCl = Te + 2SnCl_4 + 2H_2O.$$

Die Tellurverb. wird mit gemessenem Zinnchlorür u. HCl digeriert u. das überschüssige $SnCl_2$ wird durch Jod u. Thiosulfat zurückgemessen. Bei der zweiten Methode wird tellurige Säure durch gemessene Dichromatlsg. zu Tellursäure oxydiert:

$$3TeO_2 + K_2Cr_2O_7 + 8HCl = 3TeO_3 + 2KCl + Cr_2Cl_6 + 4H_2O.$$

Der Überschufs an Dichromat wird durch Ferroammonsulfatlsg. zurückgemessen. (LChS. [5/12.* 90.]; ChN. **62**. 307. 19/12. 90.) BODLÄNDER.

W. H. Seamon, *Der Nachweis von Jod.* Fügt man 1—2 Tropfen Platinchloridlsg. zu der zu untersuchenden Fl., so entsteht noch bei Ggw. von $^1/_{65000}$ Teil Jod dort, wo sich die Platinchloridlsg. mit der Fl. vermischt, deutlich erkennbare, schön rote Färbung, u. bei Ggw. von viel Jod Schwarzfärbung u. ein brauner Nd. Die Rk. gelingt am besten in neutraler oder schwefelsaurer Lsg. (JACh. **3**. Teil 3; ChN. **62**. 252.) BODLÄNDER.

A. Süllwald, *Zur Bestimmung des Stickstoffes in Nitraten und Nitratgemischen.* Vf. hat vergleichende Verss. über die Verfahren der Hildesheimer Versuchsstation, FÖRSTER's u. einer modifizierten FÖRSTER'schen Methode angestellt. Das Hildesheimer Verfahren, eine Modifikation des JODLBAUER'schen, ist folgendes: 0,5 g KNO_3 oder 1 g Nitratmischung werden in dem 150 ccm-Zers.-Kölbchen mit 0,5 ccm W. angefeuchtet u. durch Drehen des Kölbchens an den Wandungen verteilt. Darauf versetzt man mittels Tropftrichters unter Kühlen u. Drehen des Kölbchens mit 25 ccm Phenolsulfonsäure (20 g Phenol in 500 ccm H_2SO_4) bis zur Hälfte etwa tropfenweise. Nach der Lsg. der Substanz fügt man unter Kühlen 2,5 g Zn-Staub hinzu, wartet ca. $^1/_4$ Stde. und erhitzt nach dem Zusatze von Hg anfangs über kleiner, dann über voller Flamme. Das Kühlrohr taucht in die vorgelegte titrierte H_2SO_4, u. anfangs wird NH_3 mit kleiner Flamme frei gemacht. Resultate exakt. Die Zers. mit H_2SO_4, resp. mit Phenolsulfonsäure, u. die nachherige Dest. nimmt Vf. neuerdings in demselben Kolben, von 430 ccm Inhalt, 2,5 cm Halsweite u. 14 cm Halslänge vor. KNO_3 mit 13,86 °/₀ N lieferte nach obigem Verfahren im Mittel 13,86 °/₀ N, nach FÖRSTER 13,84 °/₀ N, nach dem modifizierten FÖRSTER'schen Verfahren 13,82 °/₀ N, nämlich bei Anwendung von Sulfosalicylsäure u. Zinkstaub. (ChZ. **14**. 1673—74. Hildesheim. Landw. Vers.-Stat.) HEFELMANN.

A. Stutzer, *Zur Bestimmung des Nitratstickstoffes mittels Aluminium.* Vf. macht darauf aufmerksam, dafs das neuerdings ohne Na dargestellte Al zum vorliegenden Zwecke sich als unbrauchbar erwies, da Kontrollverss. keine Übereinstimmung zeigten. Die gute Wirk. des nach dem alten Verfahren dargest. Al führt Vf. auf minimale, im Al fein verteilte Mengen Na zurück. Die Aluminium- u. Magnesiumfabrik Hemelingen bei Bremen lieferte Vf. das brauchbare Al. Die N-Bestimmung führt Vf. in Nitraten wie folgt aus: 10 g Salpeter werden mit W. zum l. gel., von dieser Lsg. 50 ccm in einen Erlenmeyerkolben gebracht, mit 100 ccm W. u. 20 bis höchstens 25 ccm NaOH-Lsg. von 32° BÉ. gemischt u. 2—3 g Al-Blech hinzugefügt. Man läfst die Mischung über Nacht stehen u. destilliert dann das entstandene NH_3 ab. Wegen der steten H-Entwickelung, durch welche NH_3 mit fortgerissen wird, mufs man die Spitze des Destillationsrohres sofort nach dem Zusatze von Al zu der alk. Fl. in die vorgelegte H_2SO_4 eintauchen. (ZAng. 1890. 695. Bonn.) HEFELM.

M. A. v. Reis. *Zur Bestimmung des Phosphors mittels der Schleudermaschine.* Vf. giebt jetzt folgende Abänderung der Ausführung an: 3,5 g Stahl werden in 50 ccm HNO_3 (D. 1,23) gel., mit $KMnO_4$ u. K-Oxalat oxydiert, die Lsg. mit 80 ccm $NH_4.NO_3$-Lsg. (160 g $NH_4.NO_3$ im Liter) versetzt, zum Sieden erhitzt u., nachdem sie sich auf etwa 95° abgekühlt, mit 50 ccm Molybdänlsg. gefällt. Es stellte sich bei diesem Verfahren heraus, daſs das Volum der Ndd. nicht im geraden Verhältnisse zu den P-Gehalten stand, sondern daſs bei zunehmendem P-Gehalte das Volum in geringerem Maſse zunimmt, d. h. der Faktor verringert sich mit zunehmendem P-Gehalte. Die Verringerung des Faktors ist eine regelmäſsige. Zur Erleichterung der Berechnung hat Vf. die folgende Tabelle entworfen:

Vol.	% P	Vol.	% P	Vol.	% P	Vol.	% P	Vol.	% P
2	0,007	30	0,084	58	0,136	86	0,175	114	0,228
4	0,014	32	0,088	60	0,140	88	0,178	116	0,232
6	0,020	34	0,093	62	0,144	90	0,180	118	0,236
8	0,026	36	0,097	64	0,147	92	0,184	120	0,240
10	0,032	38	0,101	66	0,150	94	0,188	122	0,244
12	0,038	40	0,104	68	0,153	96	0,192	124	0,248
14	0,043	42	0,107	70	0,156	98	0,196	126	0,252
16	0,048	44	0,110	72	0,159	100	0,200	128	0,256
18	0,055	46	0,113	74	0,161	102	0,204	130	0,260
20	0,060	48	0,116	76	0,163	104	0,208	132	0,264
22	0,066	50	0,120	78	0,165	106	0,212	134	0,268
24	0,071	52	0,124	80	0,167	108	0,216	136	0,272
26	0,075	54	0,128	82	0,169	110	0,220	138	0,276
28	0,079	56	0,132	84	0,172	112	0,224	140	0,280

Resultate völlig übereinstimmend mit der Gewichtsanalyse. (St. **10**. 1059—60.)

HEFELMANN.

Rud. Namias, *Über kolorimetrische Bestimmungen des Phosphors.* Prinzip: Phosphormolybdänsaures NH_4 l. sich vollkommen in einer h. Lsg. von Na-Thiosulfat mit intensiv blauer Farbe. Vergleicht man die Lsg. des Phosphormolybdates einer beliebigen Eisensorte mit der einer Eisensorte von genau bekanntem P-Gehalte, so kann man aus dem Verhältnisse der Farbintensität der beiden Lsgg. auf den P-Gehalt der zu unters. Eisensorte schlieſsen. *Ausführung.* Als Normalprobe verwendet man 5 g eines Stahls, dessen P-Gehalt man gewichtsanalytisch mehrmals bestimmt. Zur Ausführung der Bestimmung wird je 1 g in kleinen Bechergläsern mit 10 ccm HNO_3 von 24° Bé. gel.; nach erfolgter Auflösung wird 1 ccm HCl zugefügt u. die Fl. zur Trockne gebracht, um SiO_2 abzuscheiden. Der Rückstand wird mit 3 ccm HCl u. 7 ccm HNO_3 von 24° Bé. unter Erwärmen gel. u. 50 ccm gewöhnliche Molybdänlsg. zugefügt, die vorher erwärmt u., falls sie sich getrübt hat, vorher filtriert wird. Man rührt mit einem Glasstabe kräftig um u. läſst die Fll. $1^1/_2$ Stde. bei 50° stehen. Die unl. gemachte SiO_2 u. der etwa vorhandene Graphit beeinflusst den Nd. nicht. Man filtriert den Nd. durch gewöhnliches Filtrierpapier ab, wäscht mit 5%-iger NH_4Cl-Lsg. (nicht mit sauren $NH_4.NO_3$-Lsgg.) bis zur neutralen Rk. aus und bringt die Filter in die zugehörigen, mit Nummern versehenen Bechergläser von 4—5 ccm Lichtweite. Zu jedem Becherglase fügt man nunmehr 30 ccm einer 1,2% ig. Thiosulfatlsg., erwärmt dieselben bis zur Lsg. des Nd. ca. $^1/_2$ Stde. im Wasserbade bis gegen 100° u. rührt mehrmals um. Die blaue Fl. wird in kleine, mit Marke versehene 50 ccm-Kolben mit vier planen Wänden filtriert, Becherglas u. Filter mit W. ausgewaschen, bis das Filtrat die Marke erreicht. Das gut gemischte Filtrat ist fertig zur Probeentnahme u. zur Vergleichung mit dem Normalstahle. Zur Verglei-

chung benutzt Vf. in cmm geteilte Glasröhren von 13 mm Lichtweite u. 1 mm Glasstärke. In das eine Rohr werden etwa 7 ccm der Lsg. des Normalstahls, in das andere nacheinander je 5 ccm der Lsg. der zu unters. Proben gebracht u. mit W. auf die Farbe des Normalstahls verd., indem man beide Röhren gegen weifses Glas hält. Zur Vereinfachung der Berechnung wird eine 0,000 50 g P entsprechende Menge Normalstahl eingewogen. Jeder ccm der Normalflüssigkeit würde dann 0,000 01 g P entsprechen u. somit die Verdünnungszahl der zu unters. Probe den P-Gehalt derselben ohne weitere Rechnung angeben. Die Differenz zwischen mehreren aufeinander folgenden Bestimmungen betrug nur 0,001—0,002 °/₀ P. Vf. glaubt, dafs die Methode an Genauigkeit die gewichtsanalytische übertrifft, da mitfallende Molybdänsäure bei letzterer Fehler verursacht, mit Thiosulfat dagegen nur eine schwach gelbliche Lösung giebt, die keinerlei Fehler hervorruft. (St. **10.** 1060—61. Mailand.)

HEFELMANN.

G. Denigès, *Unterscheidung der Arsen- und Antimonflecken.* Die Methode beruht auf der Überführung der Flecken in Krystalle von Ammoniumarsenmolybdat. Man l. dieselben in einige Tropfen Salpetersäure, erwärmt einige Augenblicke und setzt in der Wärme 4—5 Tropfen einer salpetersauren Lsg. von Ammoniummolybdat hinzu. Es bildet sich alsbald, selbst bei $^1/_{50}$—$^1/_{100}$ mg, ein gelber Nd., welcher unter dem Mikroskop untersucht wird. Zur Darst. der Ammoniummolybdatlsg. l. man 10 g Ammoniummolybdat des Handels mit 25 g Ammoniumnitrat in 100 ccm W., läfst erkalten u. setzt nach u. nach 100 ccm Salpetersäure, D. 1,20, hinzu. Man erwärmt 10 Min. auf dem Wasserbade u. überläfst die Fl. 48 Stdn. sich selbst. Dann wird filtriert u. das Filtrat in verschlossenen Flaschen aufgehoben. (Cr. **111.** 824 bis 825. [1/12.*] 90.)

SACHSSE.

L. L'Hôte, *Beiträge zum Nachweise des Arsens in Vergiftungsfällen.* Vf. bedient sich zur Zerstörung der organischen Substanz des Verfahrens von FILHOL, Behandlung der Organe in einem Destillierapparat mit Schwefelsäure und Salpetersäure. Die saure Lsg. wird mit H_2S gesättigt, der gebildete Nd. mit reinem NH_3 behandelt und dann mit reiner HNO_3 und H_2SO_4 aufgenommen. Zur Bestimmung des As benutzt Vf. den nach der Pariser Akademie (Cr. 1840) montierten MARSH'schen Apparate, dessen lang ausgezogene Röhre von grünem Glas mit Blattgold umwickelt und in einem kleinen Verbrennungsofen erhitzt wird. Der den As-Spiegel tragende Teil der Röhre wird nach Beendigung des Vers. mit der Feile herausgeschnitten, gewogen, der As-Spiegel mit reiner HNO_3 gel. und die Röhre zurückgewogen. Die salpetersaure Lösung des As dient zu Reaktionen mit $AgNO_3$ und H_2S. — Die H_2SO_4 mufs, wie bekannt, frei von Nitrit und As sein. Die Prüfung auf Nitrit geschieht mit Diphenylamin oder $FeSO_4$ und konz. H_2SO_4. Zn mufs frei sein von As und von verd. H_2SO_4 (1 : 10) leicht angegriffen werden. Zur Befreiung von As wirft Vf. in reines geschmolzenes Handelszink 1—$1^1/_2$ °/₀ $MgCl_2$ (wasserfrei); das hierauf granulierte Zn liefert leicht durch 1 : 10 verd. H_2SO_4 angreifbare As-freie Granalien. Schwer angreifbares As-freies Zn wird leicht angreifbar, wenn man es mit Spuren Fe zusammenschm., schon durch Umrühren des im Tiegel geschmolzenen Zn mit einem eisernen Stabe. (JPCh. [5.] **22.** 508—10.)

HEFELMANN.

Brenstein, *Die Bettendorf'sche Arsenreaktion des Neuen Arzneibuchs.* Nach dem Neuen Arzneibuch soll in den auf As zu unters. Präparaten durch $SnCl_2$-Lsg., Lsg. von $SnCl_2$ in konz. HCl. auch nach 1 St. keine Färbung, Braunfärbung, eintreten. Vf. hat gefunden, dafs eine etwaige Bräunung durch die an und für sich gelbliche Färbung der $SnCl_2$-Lsg. bei Ggw. sehr geringer Mengen von As einerseits leicht verdeckt wird, andererseits auch bei As-freien Präparaten eine ganz geringe Dunkelfärbung entsteht, die namentlich bei auffallendem Lichte augenfällig wird. Die BETTENDORF'sche Methode ist nach dem Vf. nur bei gröberen Verunreinigungen durch

As angezeigt, in allen anderen Fällen ist die GUTHZEIT'sche Rk. allein die maßgebende. (PZtg. **35**. 759. Osnabrück.) HEFELMANN.

Charles E. Cassal, *Nachweis und Bestimmung der Borsäure in Milch und Rahm. Qualitativ* weist man B_2O_3 in der Asche von Milch und Rahm, wie bekannt, nach, indem man diese mit etwas W. befeuchtet, mit HCl ansäuert und eine Anzahl Curcumapapierstreifen halb mit der Lsg. tränkt, auf einer Glasplatte im Luftbad trocknet und darauf mit Alkali betupft; Dunkelblaufärbung zeigt die Ggw. von B_2O_3 an. Man kann auch zu der angesäuerten Asche wenige Tropfen Curcumatinktur geben und in einer Porzellanschale zur Trockne verdampfen und darauf mit Alkali versetzen. Letztere Probe bezeichnet Vf. als ganz besonders empfindlich. *Bestimmung der* B_2O_3. Vf. hat die Methode von GOOCH, die er im allgemeinen als zuverlässig erprobt hat, folgendermaßen für Anwendung bei Milch und Rahm modifiziert. Ca. 50 g Rahm oder ca. 100 g Milch werden mit NaOH alk. gemacht, eingetrocknet und verascht. Die Asche, welche nicht völlig weiß gebrannt zu sein braucht, wird in einen 300 ccm. Erlenmeyerkolben mit etwas Methylalkohol und W. gespült. Der doppelt durchbohrte Stopfen des Kolbens trägt einen Hahntrichter und ein mit einem Kühler durch ein Kautschukschlauchstück verbundenes Gasableitungsrohr. Das Destillat wird in einem mit gewogener Menge reinen CaO beschickten Pt-Tiegel aufgefangen, welcher in einem Glase steht, das durch eine perforierte Platte bedeckt ist. Der Kolben steht in einem Ölbad. Man säuert den Inhalt mit Essigsäure an, läßt 5 ccm (GOOCH verwendet 10 ccm auf einmal) Methylalkohol zufließen und destilliert. Man wiederholt die Destillation mit 5 ccm etwa 10mal und schüttelt den Destillationskolben von Zeit zu Zeit um. Man erhält schließlich in dem Pt-Tiegel eine gelatinöse M., die man gut umrührt, im Ölbade eintrocknet und schließlich über dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht glüht. Die Gewichtszunahme ist B_2O_3. Der Fehler beträgt für 0,10—0,3 g B_2O_3 nicht mehr als +0,001 g. Den Rückstand der Dest. prüft man thunlich mit Curcumapapier auf B_2O_3. Die geringe Menge W., die man vor der Dest. zugiebt, beschleunigt das Austreiben der Borsäure. Essigsäure ist der HNO_3 zum Freimachen der Borsäure vorzuziehen. (Anl. **15**. 230—34. [11. Nov. 1890.] London. HEFELMANN.

M. A. von Reis und **F. Wiggert**, *Über eine Methode zur Titrierung von Kobalt.* Vff. ermittelten, daß sich CoO in Ggw. von ZnO durch $KMnO_4$ oxydieren ließ, und daß die Oxydation unter gewissen Umständen gleichmäßig von statten ging. Erhitzt man eine $CoCl_2$- oder $Co(NO_3)_2$-Lsg. mit einem kleinen Überschuß an ZnO zum Sd., so entsteht ein schwarzer Nd., der sich unvollkommen absetzt und die Lsg. trübt; wird aber der $KMnO_4$-Überschuß durch ein Reduktionsmittel weggenommen, so ballt sich der Nd. leicht zusammen. Bei der Rücktitrierung spielen sich, je nach der Wahl des Reduktionsmittels, folgende Prozesse ab:

$$6FeO = 2KMnO_4 = 3Fe_2O_3 + 2MnO_2 + K_2O;$$
$$3MnO + 2KMnO_4 = 5MnO_2 + K_2O;$$
$$3As_2O_3 + 4KMnO_4 = 3As_2O_5 + 4MnO_2 + K_2O.$$

Das Verhältnis der beiden Titrierfl. ist indes empirisch festzustellen. Sulfate können die Oxydation mit $KMnO_4$ nahezu verhindern und müssen durch Ba-Salz beseitigt werden; größere Mengen Zn-Salze verringern den $KMnO_4$-Verbrauch, weshalb die Lsg. vor dem ZnO-Zusatz mit Na_2CO_3- oder NaOH-Lsg. oder durch Eindampfen zu neutralisieren ist. Die Zus. des Co-Nd. wurde zu Co_2O_3 ermittelt; die Titrierung nach Cl. WINKLER mit $KMnO_4$ u. HgO erreicht diese Oxydationsstufe bekanntlich nicht.

Ausführung. Die Co-Lsg. wird durch Neutralisieren oder Eindampfen von Säure befreit; ist H_2SO_4 zugegen, so wird vorher $Ba(NO_3)_2$ im Überschuß zugefügt. Die fast neutrale Lsg. wird in einen ERLENMEYER'schen Literkolben gespült, auf ca. 300 ccm verd. und 5—10 ccm ZnO-Milch zugefügt. Die Fl. wird zum Sd. erhitzt

und so viel $KMnO_4$ zugefügt, dafs 5—10 ccm überschüssig bleiben; dann wird in 10 Minuten im Sd. erhalten, hierauf 30 ccm $ZnCl_2$-Lsg. (erhalten durch Sättigung von gleichen Teilen HCl [D. 1,19] und W. mit ZnO) zugefügt und am besten mit As_2O_3-Lsg. zurücktitriert. Die beiden Lsgg. werden unter Auslassung des Co genau wie oben gegeneinander gestellt. Die Titerstellung der $KMnO_4$-Lsg. geschieht mit einer Verb. von bekanntem Co-Gehalt.-Resultate ziemlich befriedigend. (ZAng. 1890. 695—96.) HEFELMANN.

J. Seyffart, *Die Wirkung verschiedener Indikatoren beim Titrieren alkalischer und saurer Flüssigkeiten.* Vf. hatte schon früher (NZRüb. **17**. 150) darauf hingewiesen, dafs man für die Alkalinität von Zuckersäften, je nachdem man Phenolphtaleïn oder Rosolsäure als Indikator benutzt, ganz verschiedene Werte erhält, namentlich bei Dicksäften. In vorliegender Arbeit giebt Vf. Übersichten an zum Vergleich der verschiedenartigen Wirkung von Methylorange, Lacmoid, Lackmus, Rosolsäure, Corallin und Phenolphtaleïn 1. beim Titrieren von Säuren und Alkalien betr. Genauigkeit des Neutralpunktes bei verschieden grofsem Flüssigkeitsvolum; 2. beim Titrieren der Alkalien als Ätzalkali u. Alkalicarbonat. Ad 1. Es stellte sich heraus, dafs nur bei Anwendung von Methylorange die angewendeten Volume Normalsäure und -alkali einander absolut proportional sind, während bei den übrigen Indikatoren die Unsicherheit des Neutralpunktes zumeist mit der gröfseren Menge der angewendeten Normallösung wächst und durch einen geringen CO_2-Gehalt der Normallauge bedingt wird. Bei Zusatz von Lauge zur Säure tritt durch CO_2 unmittelbar nach dem Neutralisationspunkt Bildung von Dicarbonat und Verzögerung des Farbenumschlags, bei Zusatz von Säure zur Lauge umgekehrt unmittelbar vor dem neutralen Punkt Dicarbonatbildung ein, welche die alk. Rk. zu früh anzeigt. Trotz dieser Störungen ist die Proportionalität der verschieden grofsen Titriervolume für ein und denselben Indikator sehr befriedigend, bei Methylorange, wie bemerkt, eine absolute. Ad 2. Beim h. Titrieren von Säure in Lauge ist die Einw. der CO_2 etwas stärker als in der Kälte, weniger dagegen beim Titrieren von Lauge in Säure. Beim Titrieren von K_2CO_3 trat mit Lackmus bis zum Phenolphtaleïn der erste Farbenumschlag in der Kälte bei Neutralisation von annähernd der Hälfte des K_2O vom K_2CO_3 auf (Übergang des K_2CO_3 in $KHCO_3$), bei Lacmoid und Methylorange findet eine Zwischenreaktion nicht statt. $KHCO_3$ wird von Phenolphtaleïn nicht mehr angezeigt in der Kälte, erst beim Wegkochen des zweiten Mol. CO_2. Wie bei K_2CO_3 wird auch hier mit Methylorange nach dem Aufkochen mit nachfolgendem Abkühlen ein etwas höherer Titer erhalten: bei K_2CO_3 um 0,05 ccm, bei $KHCO_3$ um 0,15 ccm mehr. Vf. bestätigt die bekannte Thatsache, dafs sich in h. oder sd. Lsg. mit Methylorange nicht titrieren läfst. Die mit den anderen Indikatoren bei h. oder sd. Lsg. sich ergebenden verschiedenen Titer führt Vf. auf das verschiedene Verhalten gegen die geringen, zurückbleibenden Mengen $KHCO_3$ zurück. Na_2CO_3 u. $NaHCO_3$ zeigten ganz das nämliche Verhalten wie die K-Salze, ebenso auch $(NH_4)HCO_3$. Phenolphtaleïn bleibt bei $(NH_4)HCO_3$ ohne jede Rk. und reagiert auf NH_3-Lsg. wie Rosolsäure und Corallin, nur noch mit Blafsrosafarbe, so dafs bei Zuckersäften die Einw. des NH_3 bei diesen drei Indikatoren fast = 0 gesetzt werden kann. Die Gütefolge der Indikatoren beim Titrieren alk. und saurer Flüssigkeiten ist in allen Fällen, wo starke Säuren im Spiele sind, folgende: Methylorange, Lacmoid, Lackmus, Rosolsäure, Corallin, Phenolphtaleïn, in Fällen, wo schwache Säuren, z. B. Essigsäure, verwendet werden, gerade die umgekehrte, so dafs in letzteren Fällen, wie schon früher bekannt war (der Ref.), Phenolphtaleïn obenan steht. (ZRüb. 1890. 418. 975—85.) HEFELMANN.

Ed. Hirschsohn, *Zur Prüfung des Pfefferminzöles.* Der Nachweis, welchen die Pharmac. Germ. II. u. die russische Militärpharmakopöe für Terpentinöl im

Pfefferminzöle anführt u. welcher darauf beruht, dafs Jod, mit letzterem befeuchtet, sich nicht erwärmen, resp. damit nicht verpuffen soll, ist nach den vom Vf. angestellten Verss. nicht brauchbar. Die entstehende Temperaturerhöhung ist von dem Verhältnisse des Öles zum Jod abhängig u. bei gröfseren Ölmengen eine gröfsere, als bei Verwendung kleinerer Quantitäten. Aber selbst in letzterem Falle kommt es auf die Ölmenge an. Die höchste Temperatur wurde beobachtet, wenn das Öl in zehnmal so grofser Volummenge vorhanden war, als das Jod, u. die niedrigste, wenn 0,2 Jod mit 0,2 ccm Ol. Menth. Germ. zusammengebracht wurden. Alle Sorten Pfefferminzöl lieferten eine Temperaturerhöhung, welche keineswegs mit der Güte des Öles in Zusammenhang steht, da ganz minderwertige Öle eine geringere Wärmebildung hervorriefen, als wertvollere, u. wiederum umgekehrt; auch das Alter des Öles scheint von Einflufs zu sein. Allerdings gaben mit Terpentinöl vermischte Pfefferminzöle schon bei einem geringen Gehalte (10%) an ersterem ebenfalls Erwärmung mit Jod, jedoch trat erst eine Verpuffung oder Explosion bei Ggw. von 40% Terpentinöl ein. (PRu. **29.** 708 bis 711. 11/11. 90.) PROSKAUER.

Thomas T. Bruce Warren, *Prüfung von Ölen, Fetten u. verwandten Körpern* (**90.** II. 979.) Für die Entscheidung über die Natur eines Fettes oder eines Gemisches kann in manchen Fällen die Kurve der Ausdehnung durch die Wärme einen Anhalt geben. Dort, wo die Kurven Unstetigkeitsstellen zeigen, findet zuweilen eine chemische Veränderung der Fette statt, die durch die Jodabsorption oder durch die Rk. mit Chlorschwefel erkannt werden kann. (ChN. **62.** 288.) BODLÄNDER.

L. Medicus, *Zum Nachweise der Salicylsäure im Weine.* Die Veranlassung zu den Unterss. ergab die überraschende Thatsache, dafs viele zweifellos reine Weine eine Salicylsäurereaktien gaben. Der Nachweis wurde nach der Methode RÖSE (VBayr. **4.** 33) geführt mit der Abänderung, dafs der A.-PAe.-Auszug fast ganz verdunstet, resp. abdestilliert wurde, worauf der Rückstand in wenig W. gel. u. mit sehr verd. Fe_2Cl_6-Lsg. versetzt wurde.

Die Ursache der Salicylsäurerk., welche unzweifelhaft reine Weine gaben, wurde zuerst darin gesucht, dafs aus dem Holze der Fässer ein Stoff aufgenommen wurde, welcher die Rkk. der Weine lieferte. Verschiedene, darauf hin untersuchte Holzarten zeigten aber, dafs diese Vermutung unbegründet war. Dagegen gab der Verdunstungsrückstand der Ä.-PAe-Ausschüttelungen von Traubenkämmen sehr starke Salicylsäurerk., bei Hülsen u. Kernen, sowie bei selbst vergorenem Traubensafte konnte sie nicht erhalten werden. Ebenso bewies auch ein anderer Versuch, dafs in den Kämmen ein Stoff enthalten sei, welcher mit Fe_2Cl_6 eine violette Färbung lieferte. Letztere trat besonders stark ein bei jungen Rotweinen, bei deren Herstellung der Traubensaft längere Zeit mit den Beerenstielchen in Berührung geblieben war. Es gelang Vf., aus gröfseren Mengen (ca. 10 kg) 0,5 g Traubenkämmen eine Substanz zu isolieren, welche zwar noch nicht als identisch mit der Salicylsäure erkannt wurde, jedoch sehr grofse Ähnlichkeit mit dieser besitzt.

Mit dieser Substanz wird man bei der Weinanalyse zu rechnen haben, wenn es sich um den Nachweis der Salicylsäure handelt. Man soll in Zukunft nie mehr als 50 ccm Wein zur Ausschüttelung verwenden und soll den Verdampfungsrückstand von der Ausschüttelung mit Ä.-PAe. mit mindestens 10 ccm W. versetzen. Bei Weifsweinen ist eine zweite Ausschüttelung mit Ä.-PAe. nicht nötig, bei Rotweinen u. sonst stark gerbstoffreichen Weinen dagegen in vielen Fällen nicht zu umgehen, wenn eine Salicylsäurerk. überhaupt beobachtet werden soll. Nach dieser Methode gelang es nie, in Rotweinen u. petiotisierten Weinen, letztere nur einmal ausgeschüttelt, die vier Tage mit den Kämmen eine stürmische Gärung durchgemacht hatten, eine Rk. zu erhalten. (VBayr. **9.** 42—46. [17/5.* 90.] Erlangen.) PROSKAUER.

Giacomo Bertoni, *Über den Nachweis der salpetrigen Säure im Blute.* Vor

10 Jahren hatte Vf. zuerst auf die große Giftigkeit des *Hydroxylamins* aufmerksam gemacht und über die Wirkungsweise auf den Tierkörper folgende Erklärung abgegeben: das Hydroxylamin bedingt selbst in kleinen Gaben den Tod, sowohl bei Injektion in die Venen, als auch auf hypodermatischem Wege und durch einfache Ingestion, und zwar deshalb, weil die Verb. bei Oxydation in alk. Lsgg. den O der roten Blutkörperchen absorbiert u. sich in N_2O_3 verwandelt. Löw bestritt diese Beobachtung Vf's. u. erklärte die toxische Wirkung des Hydroxylamins durch die Bildung eines Aldoxims aus Eiweiß, welch' letzteres nach manchen Richtungen hin Aldehydnatur verrät. Zum Beweise der Richtigkeit seiner Ansicht gab Vf. zu 0,5 l defibrinierten arteriellen Blutes 0,5 g salzsaures Hydroxylamin, in 50 ccm W. gel., schüttelte die Lsg. um und überließ die Fl. einige Minuten der Ruhe, gab die Fl. darauf in einen 2 l-Kolben mit 0,5 eines Gemenges von 400 Tln. W., 60 Tln. A., 30 Tln. Ä. u. 10 Tln. Essigsäure. Nach heftigem Umschütteln, bis sich eine käsige M. bildete, wurde der Kolben sofort mit einem Kühler verbunden u. die Fl. aus dem Wasserbade destilliert. Die Destillation verlief so langsam, daß sich N_2O_3 während 2 Stdn. in dem äth.-alkoh.-wss. Dest. nachweisen ließ. — Vf. schlägt obiges Verf. zum Nachweise zufälliger oder absichtlicher Hydroxylaminvergiftung für forensische Zwecke vor, zumal die Salze des NH_2OH, durch den Mund eingenommen, keinerlei Verletzung des Magens bewirken u. auch sonst, von der Veränderung der Blutfarbe abgesehen, keine organischen Veränderungen hervorrufen. (SchwW. **28.** 283—86.)

HEFELMANN.

Hermann Warnecke, *Der Identitätsnachweis des Acetanilids.* Das neue Arzneibuch schreibt folgende Ausführung der Indophenolrk. vor: 0,1 g Antifebrin mit 1 ccm HCl eine Minute lang gekocht, soll eine klare Lsg. geben, welche nach Zusatz von 2 ccm Carbolsäurelsg. durch Chlorkalklsg. zwiebelrot getrübt und nach hierauf erfolgter Übersättigung mit NH_3-Fl. sehr beständig indigoblau gefärbt wird. Hierzu bemerkt Vf., daß bei 1 Minute langem Sd. von 0,1 g mit 1 ccm HCl alle Fl. verdampft und $C_6H_5NH_2$.HCl fest zurückbleibt. Kocht man 15 Sekunden und giebt darauf 2 ccm Carbolsäurelsg. hinzu, so entsteht eine milchweiße Trübung, welche auf Zusatz von 4—5 Tropfen Chlorkalklsg. in eine blauviolette, nicht zwiebelrote übergeht. Die Indophenolreaktion tritt dann beim Übersättigen mit NH_3 sehr intensiv auf. Eine zwiebelrote Trübung erreicht man auf Zusatz von Carbolsäure- u. Chlorkalklsg., wenn man 0,1 g Acetanilid mit 1 ccm HCl nur eben bis zum Sd. erhitzt, allein die Indophenolreaktion fällt dann, ebenso wie bei Phenacetin, nur sehr schwach aus. — Vf. erwähnt noch (das schon von RITSERT beobachtete) Verhalten des Acetanilids: daß sich 0,1 g in konz. HCl für einen Augenblick lösen, daß aber bei der leisesten Berührung der Fl. die Lsg. zu einem Brei langer, dünner Nadeln gesteht. Diese Rk. ist leider in das neue Arzneibuch nicht aufgenommen worden. (PZtg. **35.** 759—60. Hannover.)

HEFELMANN.

E. H. Bartley, *Schnelle Methode zur Bestimmung des Harnstoffs.* Das Verfahren soll mehr dem Arzte, als dem Chemiker dienen. Um die Darstellung der Hypobromitlösung zu umgehen, wendet Vf. eine Mischung einer 20 %igen Lsg. von Kaliumbromid (ein Teil) mit Natriumhypochlorit (Eau de Labaraque) (3 Teile) an. Bei der Mischung entstehen Na-Hypobromit u. KCl. Der ganze Apparat besteht aus einer 1 ccm Pipette u. aus einem geteilten Rohre, welches 1 cm Durchmesser u. 30 cm Länge hat und an dem einen Ende selbstverständlich geschlossen ist. Man nimmt dieses Rohr, Ureometer, wie es von dem Vf. genannt wird, in die linke Hand und füllt von der KBr-Lsg. bis zum 5. Teilstrich, dann von der Hypochloritlösung bis zum 20. Teilstrich ein, so daß beide Fll. also in dem oben angegebenen Verhältnisse gemischt sind, dann überschichtet man die Mischung W. bis zu dem 25. Teilstrich u. läßt nun die zu untersuchende Lsg. aus der Pipette vorsichtig einfließen, so daß einstweilen die Berührung zwischen dieser Lsg. u. der Hypobromitlösung durch das

über diese geschichtete W. verhindert wird. Man schliefst nun test das offene Ende der Röhre mit dem Daume u. mischt durch Schütteln. Sobald das Aufbrausen aufgehört hat, liest man das Gasvolum ab, entfernt den Daumen unter W., taucht die Röhre in dieses bis zur Gleichstellung des äufseren u. inneren Niveau's ein u. liest das Gasvolum wieder ab. Die Differenz zwischen den beiden Ablesungen giebt die Volumvermehrung durch den entwickelten N (vorausgesetzt natürlich, dafs beim Umschütteln nicht zwischen Daumen u. Öffnung Fl. oder Gas durch den Druck herausgetrieben worden ist.) (JAm. **12**. 283—84. Sept. 1890.) SACHSSE.

Technische Chemie.

T. L. Phipson, *Einwirkung von natürlichen organischen Verbindungen auf eiserne Bleche.* Der Vf. teilt die von VIGNON ausgesprochene Ansicht, dafs die Anwendung von gerbstoffhaltigen Substanzen als Mittel gegen den Kesselstein zu verwerfen sei, weil die Dampfkessel durch dieselben angegriffen würden. Zum Belege macht Vf. auf die zerstörende Wirkung aufmerksam, die Tabakblätter und Stengel auf die Drahtnetze ausüben, auf welchen sie der Einw. von Regen und Wind ausgesetzt sind. (ChN. **62**. 264.) BODLÄNDER.

Oskar Guttmann, *Über Guttmann's Verbesserungen in der Salpetersäurefabrikation.* Vf. betont gegenüber ANDERSCH (**90**. II. 929), dafs er früher ausdrücklich vorausgeschickt habe, dafs man die Beschickung nicht so stark erhitzen darf, dafs blofs festes neutrales Sulfat übrig bleibt, und weist die von ANDERSCH, bezgl. der Kalkulation der Anlagekosten, gemachten Ausstellungen in sehr animoser Weise zurück. (ZAng. 1890. 700. London.) HEFELMANN.

Ichon, *Grabau's Verfahren bei Darstellung von Aluminium.* Der Prozefs umfafst die Darst. von Aluminiumfluorür mittels Thonerdesulfat, Flufsspat u. Kryolith. Letzterer wird nur im Anfange benutzt, während später die Reduktion des Aluminiumfluorürs viel reineren künstlichen Kryolith liefert. In zweiter Reihe kommt die Reduktion des Aluminiumfluorürs durch Na. Zur Darst. des Aluminiumfluorürs löst man Thonerdesulfat in W. und behandelt die Lsg. mit pulverförmigem und möglichst reinem Flufsspat bei 60°. Nach kurzer Zeit bläht sich der Flufsspat auf und zerlegt sich teilweise, indem er Kalksulfat bildet, wobei gleichzeitig eine eigentümliche Verb. von Aluminiumfluorür und Thonerdesulfat, $Al_2(F_4SO_4)$, entsteht. Man läfst mehrere Stunden sich absetzen und filtriert dann. Das Filterwasser dient zum Lösen einer neuen Menge Thonerdesulfat. Die Lsg. des Fluorsulfats wird mittels Blutlaugensalz von etwas Eisen befreit, dann filtriert man dieselbe. Die klare Lsg. enthält Fluorsulfat und Thonerdesulfat neben kleinen Mengen von Natron- und Kalksulfat und wird zur Sirupkonsistenz eingedampft. Dann setzt man der M. feingepulverten Kryolith hinzu, und zwar so viel, dafs die mit der Thonerde noch verbundene Schwefelsäure vollständig von dem Na des Kryoliths absorbiert werden kann, und zwar gegen Abgabe von Fluor. Das bereits ziemlich konsistente Gemenge kommt in ein Bleibassin und wird dann in einem Trockenraum bei ca. 150° getrocknet. Man erhält ein poröses Material, das in nufsgrofse Stücke zerschlagen wird. Um die Schwefelsäure durch Fluor zu ersetzen, erhitzt man die M. in einem gufseisernen Tiegel mit eisen- und siliciumfreiem Futter auf Dunkelrotglut. Das Prod. wird gewaschen, wobei man mit dem Natronsulfat auch 15% des Aluminiumfluorürs entfernt. Die zurückbleibenden 85% des letzteren werden geprefst, in Kuchenform getrocknet und in nufsgrofse Stücke zerschlagen.

Die Reduktion des Aluminiumfluorürs erfolgt in einem gufseisernen Gefäfse, das innen mit einer Kryolithschicht bedeckt ist. Da die Mengen des Na und Aluminiumfluorürs so bemessen werden, dafs nur etwa die Hälfte des letzteren reduziert wird,

so verbindet sich die andere Hälfte mit dem vom Na produzierten Fluorür und bildet Kryolith. Nach der nur einige Augenblicke dauernden Rk. findet man den Kryolith als vollkommen geschmolzene M., und unter dieser einen Aluminiumkönig. Wurde das Aluminiumfluorür mit natürlichem Kryolith bereitet, der immer Silicium enthält, so besitzt die Schlacke eine dunklere Farbe, während sie vollkommen weiſs wird, wenn es mit der Schlacke einer früheren Operation bereitet wurde. Gerade diese Wiederbenutzung eines Nebenproduktes von einer früheren Operation als Rohmaterial ist für den Prozeſs charakteristisch und bewirkt, daſs man nur im Betriebsanfang eine sehr kleine Menge natürlichen Kryolith nötig hat. Letzterer enthält stets bis 5 % Quarz und 0,5 % Eisen. Daraus folgt, daſs das durch die erste Operation gewonnene Aluminiumfluorür und das daraus dargestellte Aluminium nicht rein sein wird. Der gleichzeitig erhaltene künstliche Kryolith kann von seinem Eisen durch eine schwache Säure befreit werden, und die Kieselsäure verschwindet als Fluorsilicium, wenn man das Fluorsulfat auf Rotglut erhitzt. Demnach wird das bei der folgenden Operation erhaltene Aluminiumfluorür vollkommen weiſs, und die Prodd. bleiben rein.

Der billige Preis des gewonnenen Aluminiums beruht auf der Billigkeit des von Grabau angewendeten Natriums. Derselbe ist der Erfinder eines elektrolytischen Prozesses, mit welchem das Kilogramm für 2 oder 1,5 Franken dargestellt werden kann. Der Prozeſs beruht auf der Zerlegung des Steinsalzes durch den elektrischen Strom und liefert vollkommen reines Na, das nicht umgeschmolzen zu werden braucht. (BHZ. **49**. 424—27. 28/11. 90.) Sachsse.

Emil Niederhäuser, *Italienische Weine.*

	D^{15}.	A. Gew. %	In 100 ccm Wein: Extrakt	Gesamts. als Weins.	Trauben-zucker	Glycerin	Asche	In 100 Gew.-Tln. Wein: SO_3	P_2O_5	Chlor	Fe_2O_3	SO_3 als K_2SO_4 im 1	Polarisation in 200 mm Rohr (Wild)
1. Castelli Rom.Rosso	0,9939	10,23	2,57	0,58	—	1,01	0,26	0,029	0,0304	0,0102	0,0015	0,638	— 0,16
2. Baranello	0,9952	9,86	2,61	0,59	—	0,89	0,29	0,025	0,0210	0,0145	—	0,547	— 0,29
3. Marsala	1,0024	13,85	6,05	0,61	3,126	—	0,28	0,066	0,0220	0,0078	—	1,446	— 1,70
4. desgl.	1,0109	14,00	7,78	0,71	4,666	—	0,35	0,072	0,0253	0,0109	0,0007	1,580	— 2,37
5. desgl. extr.	1,0064	14,66	7,24	0,65	3,550	—	0,33	0,086	0,0262	0,0085	—	1,874	— 2,10
6. desgl.	1,0010	15,17	6,81	0,65	2,922	—	0,34	0,080	0,0258	0,0109	0,0009	1,753	— 1,00
7. Marsala vecchio	1,0059	14,91	6,88	0,67	3,827	—	0,34	0,075	0,0259	0,0095	0,001	1,630	— 1,80
8. Mareata extra	1,0665	10,50	21,79	0,66	16,780	—	0,41	0,074	0,0610	0,021	—	1,610	—11,0
9. Garibaldi	1,0338	14,15	14,31	0,49	16,700	—	0,32	0,061	0,0240	0,0064	—	1,329	— 5,60
10. Malvasia	1,0461	10,88	17,38	0,63	11,930	—	0,40	0,065	0,0617	0,0384	0,0022	1,050	—14,08
11. desgl.	1,0521	13,42	19,38	0,59	16,370	—	0,41	0,045	0,0614	0,0263	—	0,978	—15,00
12. Amarena	1,0580	10,24	20,11	0,82	13,930	—	0,29	0,078	0,0559	0,0028	0,0019	1,700	—12,20
13. Vino chinato	1,0588	10,38	21,11	0,69	13,510	—	0,25	0,057	0,0486	0,0028	0,0013	1,250	—11,80

Die Asche hatte eine alkalische Rk. Nr. 2, 12 u. 13 lieferten normale Farbstoffrkk.; in Nr. 1 war Rohrzucker nicht nachweisbar. Borsäure war in keiner Probe vorhanden. (Weinbau u. Weinhandel 1890. 249; VNa **5**. 207.) Proskauer.

M. E. Kayser, *Einwirkung der Wärme auf die Hefe.* Die Angaben über die Widerstandsfähigkeit der Hefe gegen höhere Temperaturen sind sehr widersprechend, weshalb Vf. die Verss. wieder aufgenommen hat. Es wurde mit Reinkulturen gear-

beitet, die aus Pale ale von BASS & Co. und mehreren Münchener Bieren gezüchtet wurden, außerdem mit einer Weinhefe (St. Emilion) u. Sacch. Pastorianus. Die Methode, welche Vf. benutzte, wird genau beschrieben. Er wählte Temperaturzunahmen von 5 zu 5°, von 45—65° u. eine Erhitzungsdauer von 5 Minuten. Nicht alle Hefen besafsen in feuchtem Zustande gegen Erhitzen gleiche Widerstandsfähigkeit. Die Hefen der Münchener Biere erscheinen in dieser Beziehung viel empfindlicher, als diejenigen der engl. Pale ale oder die Hefe von St. Emilion. Die Hefen mit geringerer Widerstandsfähigkeit waren untergärig. Die Grenze der Widerstandsfähigkeit lag viel niedriger, als sie von HOFFMANN, WIESNER u. MANASSEIN gefunden wurde. Bei sporenhaltigen Hefen liegt diese Grenze um 5° höher, als bei den vegetativen Formen; für die sporenhaltige Hefe aus Augustinerbier beträgt der Unterschied sogar 10° C. Die Rk. des Nährbodens ist ebenfalls von Einflufs, dieselbe mufs, wie schon DUCLAUX beobachtet hat, fast neutral sein. In schwach saurer Nährlsg. verjüngt sich die Hefe zuweilen, jedoch selten, ebenso gut wie in neutraler; bei stärkerer Acidität ist die Vermehrung viel schwieriger.

Bei den Verss. mit trockener Hefe wurde eine ausgeglühte Platinspirale in die zu untersuchende Hefe oder das sporenhaltige Material eingetaucht u. dieselbe in einem sterilisierten U-Rohre mit Watteverschlufs getrocknet. Das Erhitzen geschah in einem Glycerinbade, in welches das U-Rohr eingesetzt wird; man leitete erwärmte Luft durch letzteres. Die Spirale wurde nach 5 Min. langem Versuche in Nährlsg. übergeführt. Am empfindlichsten erwies sich wieder die Augustinerhefe, welche nicht einmal das Austrocknen bei gewöhnlicher Temperatur überwand. Am meisten hielt die Weinhefe (105—110°) aus. Die Sporen der Augustinerbierhefe u. der von St. Emilion waren die widerstandsfähigsten (115—120°). Die abweichenden Resultate, die andere gefunden haben, liegen in der angewandten Methode. Alte Hefe verträgt (nach einem einer 15jähr. Sacch. Past. angestellten Vers.) eine um 5—10° höhere Temperatur, als die junge. Umgekehrt ist dies bei den Sporen; der Zustand des Alters vermindert die Widerstandsfähigkeit in getrocknetem Zustande. Bei einigen der Hefen erwiesen sich die von den erhitzten Sporen abstammenden Zellen etwas widerstandsfähiger, als die ursprünglichen Zellen. Diese Widerstandsfähigkeit wiederholte sich jedoch nicht bei den Sporen u. trat auch nicht mehr bei den Zellen der zweiten Generation bei direkter Vermehrung der aus den erhitzten Sporen abstammenden Zellen auf. Die durch die Wärme in Beziehung auf die Widerstandsfähigkeit hervorgerufenen Veränderungen in der Hefe sind also sowohl bei den verschiedenen Generationen derselben Kultur, als auch bei aufeinanderfolgenden Kulturen derselben Aussaat nur vorübergehende. Es ist, soweit die Einw. der Wärme in betracht kommt, ungemein schwierig, den Hefen, welche schon seit langer Zeit in den festen Zustand von Rassen übergegangen sind, neue erbliche Eigenschaften auf die Dauer anzuzüchten. (Vgl. HANSEN **90.** I. 910.) (AJP. 1889. 513; ZBr. **13.** 530—36.) PROSK.

A. G. Green, A. G. Cross u. E. J. Bevan, *Über den Diazotypprozefs des photograph. Färbens u. Druckens* (**90.** II. 984). Die Primulinfarbstoffe können auf der Faser durch Eintauchen in eine Natriumnitritlsg. diazotiert werden, u. die entstandenen Diazoverbb. geben mit Naphtol, Phenol, Resorcin u. anderen Körpern kombiniert Farbstoffe verschiedener Nuance. Die Diazoverbb. der Trimulinfarbstoffe sind besonders in Verb. mit den komplexen Kolloiden der Faser sehr lichtempfindlich. Durch kurze Belichtung verlieren sie die Eigenschaft, sich mit Phenolen oder Aminen zu Farbstoffen zu kombinieren, u. darauf beruht die Anwendung zur Herstellung photographischer Bilder auf Geweben. Die Gewebe werden mit Primulin in kochsalzhaltiger Lsg. gefärbt u. nehmen dabei eine primelgelbe Farbe an, dann werden sie eine halbe Minute in eine kalte, stark angesäuerte Lsg. von $NaNO_2$ getaucht, in k. W. gewaschen, unter den Gegenstand gebracht, dessen Bild fixiert werden soll, u. belichtet. Bei hellem Sonnenlicht genügt eine Exponierung von $^1/_2$ Minute, bei trübem

Tageslicht ist eine solche von $^1/_2$ Stunde nötig. Auch künstliches Licht kann angewendet werden. Ist die Zers. der Diazoverb. an den Stellen, die hell bleiben sollen, beendet, so kommt das Gewebe entweder in ein Bad, welches den Entwickler enthält, oder dieser wird mit Stärkekleister verdickt aufgetragen. Als Entwickler dienen für rot eine alk. Lsg. von β-Naphtol, für schwarzbraun eine alk. Lsg. von β-Naphtoldisulfosäure, für gelb eine alk. Lsg. von Phenol, für orange eine alk. Lsg. von Resorcin, für braun eine schwach alk. Lsg. von Pyrogallol oder eine Lsg. von Phenylendiaminhydrochlorid, für purpur eine Lsg. von salzsaurem u. Naphtylamin und für blau eine schwach saure Lsg. von amido-β-naphtol-β-sulfosaurem Natrium (Eikonogen). Die belichteten Partien bilden keine Farbstoffe, sondern erhalten eine orange bis hellgelbe Farbe. Das entstandene Bild ist ein Positiv, in welchem hell u. dunkel des photographierten Gegenstandes durch schwächere oder stärkere Färbung wiedergegeben sind. Man kann die Töne in den Fällen verstärken, in welchen der angewandte Entwickler eine Amidogruppe enthält; diese wird dann diazotiert u. von neuem mit einem Amin oder Phenol kombiniert. Die Methode ist anwendbar zur Herstellung von Photographien auf Sammt, Leinen, Seide u. Wolle.

Von den Lichtstrahlen des weifsen Lichtes sind fast alle wirksam; Photographien des Sonnenspektrums zeigen, verglichen mit denen auf Silberbromidplatten, eine Verschiebung der Zone gröfster Empfindlichkeit gegen das Rot hin, u. die Empfindlichkeit verändert sich von dieser Zone aus allmählich u. hört wahrscheinlich erst jenseits der sichtbaren Strahlen des Rot auf. — Chemisch kommt die Lichtwirkung dadurch zustande, dafs die Diazoverbb. den Stickstoff der Diazogruppe gasförmig abspalten; dies wurde durch quantitative Bestimmung des Gases bewiesen u. dadurch bestätigt, dafs aus dem veränderten Prod. weder Primulin, noch das entsprechende Hydrazin durch Behandlung mit Natriumhyposulfit oder mit Zinnchlorür regeneriert werden konnte. Die Verbindung des Diazoprimulins mit den Kolloidsubstanzen der Faser ist eine notwendige Bedingung für das Zustandekommen der Lichtwirkung; denn freies Diazoprimulin wird durch das Licht gar nicht oder doch erst nach sehr langer Einw. angegriffen. (JSJ. **9**. 1001—5; London Section [3/11.* 90.].) BODLÄNDER.

J. Roszkowski, *Über die Einwirkung der Temperatur auf die Explosionsgrenzen brennbarer Gasmischungen*. Über den Einflufs des Druckes u. der Anfangstemperatur des Gasgemisches auf die Verschiebung der Explosionsgrenzen lagen bisher noch keine experimentellen Unterss. vor, obwohl ein solcher Einflufs von M. SCHRÖTER (Gas. **28**. 213) u. a. konstatiert wurde. Vf. hat sich zunächst mit dem Einflufs der Temp. befafst, weil in Gasmotoren Knallgasgemische in heifsen Cylindern, also bei erhöhter Temp. zur Verbrennung gelangen. — Die Explosionsverss. wurden immer in denselben Gefäfsen jeweils bei Zimmertemp., sowie bei 100, 200 u. 300° ausgeführt und erstreckten sich auf folgende Gasgemische: 1. H u. O; H u. Luft; H u. eine Mischung aus CO_2 und O im Verhältnis von ca. 79 Vol. CO_2 auf 21 Vol. O. 2. CO u. O; CO u. Luft; CO u. CO_2- u. O-Gemisch. 3. CH_4 u. O; CH_4 u. Luft; CH_4 u. CO_2- u. O-Gemisch. 4. Leuchtgas u. O; Leuchtgas u. Luft; Leuchtgas u. CO_2- und O-Gemisch. Bei allen Verss. wurde jeweils sowohl die untere (äufsere) als auch die obere (innere) Explosionsgrenze bestimmt; bei der ersteren ist O, resp. die O-haltige Mischung, bei der letzteren das brennbare Gas im Überschufs vorhanden. — Zumeist wurden die Gase mit Wasserdampf gesättigt gemessen; als Mefsinstrumente dienten die BUNTE'sche oder HEMPEL'sche Gasbürette. Da die Explosionsgrenzen in kugelförmigen Gefäfsen am weitesten auseinander liegen, so wurde eine starkwandige Glaskugel von 35 ccm Inhalt benutzt, in welche zwei knieförmig gebogene Kapillaren von 50 mm Länge mündeten; bei der einen Ansatzstelle waren zur Entzündung der Gase zwei 0,3 mm dicke Pt-Drähte eingelassen, deren innere Enden 4 mm voneinander abstanden. Die Kapillaren waren mit dicken, durch Drähte festgebundenen und mit Quetschhähnen verschlossenen Kautschukschlauchstücken versehen. Zur Er-

hitzung diente ein Luftbad aus Kupferblech, das mit einem Asbestmantel umkleidet war; als Zündmittel der Funkenstrom eines RUHMKORFF'schen Induktionsapparates, dessen Spule 150 mm Länge u. 750 mm Durchmesser hatte. Die Funkenlänge betrug bei frischer Füllung eines Bunsen-Chromsäure-Elementes 20 mm. — Wegen partieller Verbrennung des Gasgemisches ist es nicht angängig, ein nicht explodierendes Gemisch höher zu erhitzen und zum zweiten Male den Funken durchschlagen zu lassen. — Die Ergebnisse der Verss. waren kurz folgende: 1. a) *H u. O. Untere* Explosionsgrenze. Bei Überschuſs von O erträgt H einen 18,5 mal gröſseren Zusatz desselben, als zu vollständiger Verbrennung nötig ist, ohne die Explosionsfähigkeit einzubüſsen. Die Einw. der gesteigerten Temp. ist sehr gering, und zwar beträgt der Unterschied der Explosionsgrenzen bei 15 u. 100° 0,4 %, eine weitere Steigerung der Anfangstemp. auf 200—300° bleibt wirkungslos. *Obere* Explosionsgrenze. 1 Vol. H erfordert als kleinste zur Entzündlichkeit nötige Menge bei Zimmertemp. 0,1013 Vol. O, bei 300° nur noch 0,0654 Vol. Die Erweiterung dieser Explosionsgrenze beträgt 3,1 %, und zwar bis 100° 2,1 %, von da bis 200° 0,4 % u. 200—300° 0,6 %. 1. b) *H u. Luft.* Eine Einw. der Temperatursteigerung auf die *untere* Grenze ist nicht bemerkbar, dagegen steigt die *obere* Grenze bei 100° um 3,5 %, bei 200° um 4 % und bei 300° um 7,2 %, insgesamt also um 14,7 %. Das auf 1 Mol. explosives Gas entfallende O-Vol. vermindert sich von 0,1147 bei 15° bis auf 0,0548 bei 300°. 1. c) *H u. CO_2- u. O-Mischung.* Die Explosionsgrenzen erweiterten sich bis 100°, die *obere* stärker als die *untere*, von 100° ab dagegen verengten sich dieselben, so daſs eine explosive Mischung, die bei 15°, resp. 100° explodierte, bei 200° nicht mehr entzündlich war, u. weiter konnte eine bei 200° explodierende Mischung bei 300° nicht mehr entzündet werden. CO_2 drückt als Verdünnungsmittel die Explosionsgrenzen weit stärker herab als N, wie schon E. v. MEYER, A. WAGNER u. a. konstatiert hatten. Der Grenze naheliegende, bei 15° explodierende Gemische waren nach dem Erwärmen auf 200, resp. 300° ohne Durchleitung des Funkens nicht mehr explosionsfähig. Es scheint H langsam verbrannt, u. CO_2 dissociiert zu sein. (Forts. folgt.) (Gas. **33.** 491—97. Karlsruhe. BUNTE's chem.-techn. Lab. d. techn. Hochsch.) HEFELMANN.

K. F. Jordan, *Neue Theorie des Färbungsprozesses* (vergl. WITT **90.** II. 1039). Vf. kritisiert einen mit H. unterzeichneten Artikel (PZtg. **35.** 768), worin behauptet wird, daſs eine neue Theorie des Färbungsprozesses überflüssig sei, und eine Erweiterung des Begriffes Lsg. Verwirrung bringen dürfte. H. faſst den Färbeprozeſs als einen chemischen Vorgang auf u. subsumiert die erhaltenen Verbb. derjenigen Klasse von unbestimmten chemischen Verbb., welche dem Gesetz der multiplen Proportionen nicht folgen, wie z. B. Lsgg., Legierungen, Amalgame, Glasflüsse, Schlacken, mit H beladene Platinmetalle, Mischungen flüssiger Körper, zusammenkrystallisierte isomorphe Körper, Prodd. des Gerbungsprozesses. Vf. bemerkt hierzu, daſs die WITT'sche Theorie 1. nicht überflüssig sei, weil die bisherigen Theorien eine genügende Erklärung des Färbeprozesses nicht liefern; daſs 2. die Auffassung der Färbeprodd. als unbestimmte chem. Verbb. die Frage keineswegs klärt; daſs 3. die Prodd. des Färbeprozesses, wie WITT gezeigt hat, mehrfache Ähnlichkeit mit Lsgg. haben und daſs 4. der Begriff der festen Lsg. auch von anderer Seite aufgestellt worden ist. (PZtg. **35.** 766.) HEFELMANN.

Ad. Jolles u. F. Wallenstein, *Über Bleichversuche an tierischen Fetten, speziell an Rindstalg, Margarine und Schweinefett.* Die Bleiche von tierischen Speisefetten soll den gelben Farbstoff der Fette entfernen, ohne Schädigung bei ihrer Verwendung als Speisefette. Die Fette müssen mithin völlig geschmack- und geruchlos bleiben. Die chemischen Bleichverfahren bringen die Vff. auf Grund ihrer Verss. in folgende Gruppen: 1) Bleiche durch Absorption des Farbstoffs. Bleiche mit Spodium, Tierkohle, Thon, Blutlaugensalzrückständen etc. 2) Bleiche durch Reduktion des Farbstoffs.

Bleiche durch SO_2, Mg-Pulver mit Wasserdämpfen, Fe u. HCl etc. 3) Bleiche durch Oxydation des Farbstoffs. Bleiche durch BaO_2, H_2O_2, Ozon, $KMnO_4$, Cl, Chlorkalk. Bleiche durch Unlöslichmachen und Fällung des Farbstoffs durch gewisse Zusätze. Bisher praktisch noch nicht verwertet worden, scheint den Vff. aber aussichtsvoll zu sein. Die Selbstbleiche der Fette gehört unter die Oxydationsbleiche, da der O der Luft die Bleichwirkung ausübt. Am besten vollzieht sich dieselbe bei 150°. Diesem Verf. steht das Ranzigwerden der Fette im Wege. 1) *Die Absorptionsbleiche.* Führt stets zum Ziele bei Verwendung entspr. Mengen von Bleichpulvern, z. B. $^3/_4$ % Tierkohle, 5% Bleichpulver, 8% Spodium, 20% Kaolin etc. Geruch u. Geschmack des Fettes werden fast gar nicht alteriert, und die Bleichpulver sind wiederzugewinnen; das Filtrieren nach der Bleiche erfordert indes kostspielige maschinelle Anlagen. 2) Die Reduktionsbleiche gelingt niemals; weder S, noch SO_2, H_2SO_3 etc. verdienen Beachtung. 3) Die Oxydationsbleiche gelingt stets; z. B. Bleichen mit Ozon, ferner durch Einleiten h. Luft, $KMnO_4$ u. HCl, $KMnO_4$ u. H_2SO_4, MnO_2 u. H_2SO_4, H_2O_2 etc. Man erspart hierhei die Filtration, greift jedoch intensiv in die Konstitution des Fettes ein. H_2O_2 ist zu teuer, BaO_2, wegen der Giftigkeit, unzulässig, h. Luft macht das Fett ranzig, u. Chlorkalk verleiht dem Fett einen schwer oder gar nicht wegzubringenden Geruch, so daſs für praktische Zwecke allein $KMnO_4$ von den Vff. empfohlen wird. 25 g $KMnO_4$ genügen zur Bleiche von 100 kg Fett. Man löst 10 g $KMnO_4$ in $^1/_2$ l W., verd. 10 g konz. H_2SO_4 ebenfalls auf $^1/_2$ l und mischt beide Fll. Die Mischung genügt für 40 kg Fett. Man schm. die Fette mit Dampf in Holzbottichen, giebt die berechnete Menge der Oxydationsflüssigkeit unter Umrühren mit einem Rührwerk oder Mischung durch ein KÖRTING'sches Dampfstrahlgebläse hinzu u. läſst eventuell SO_2 einströmen, nachdem sich die Fettschicht von der braunen, schlammigen, wss. Fl. getrennt hat. SO_2 dient dazu, die im Fett zurückgebliebenen Spuren von MnO_2, welche dem Fett einen gelblich-braunen Stich verleihen, zu zerstören. Nach der SO_2-Behandlung, auf welche zur Vertreibung der SO_2 eine Behandlung mit Wasserdampf erfolgt, erscheint das Fett blendend weiſs u. ist weder in seinen physikal., noch chem. Eigenschaften irgendwie geschädigt. Der von geringem MnO_2 nach der Bleiche mit $KMnO_4$ auftretende metallische Geruch wird durch die Nachbehandlung mit SO_2 bedeutend geschwächt, in einigen Fällen gänzlich entfernt. Sicheren Erfolg hat ein Umschmelzen des rostig riechenden Fettes mit MgO u. Stehenlassen an der Luft während einiger Tage. — Bei der Absorptionsbleiche, welche die Vff. für weniger empfehlenswert halten, als die Oxydationsbleiche mittels $KMnO_4$, tritt bei Verwendung des besten Mittels, der Tierkohle, oft ein schwacher Geruch, „schwerer Geruch" genannt, auf, über dessen Ursache die Vff. weitere Studien in Aussicht stellen. (ÖU. 1890; Sep. v. d. Vff. Wien. Labor. v. M. u. AD. JOLLES.) HEFELMANN.

Stockmeier, *Über Entsäuerung von Dammarharz zwecks Herstellung von Goldbronzefirnis.* Gegenwärtig sind unter dem Namen Bronzetinkturen oder Bronzefirnis Harzlsgg., meist Dammar in Petroleumbenzin u. a. im Handel, welche mit Bronzepulvern gemischt, d. h. durchschüttelt, mit dem Pinsel aufgetragen, eine leichte u. schöne Bronzierung der verschiedensten Gegenstände ermöglichen. Diese Bronzetinkturen haben die Eigenschaft, daſs sie sich, auch wenn sie längere Zeit mit dem Bronzepulver stehen, nicht grün färben, während doch Dammar in Benzin oder anderen Harzlsgg. sich intensiv grün färben, indem die Harzsäuren der Harze aus den Bronzepulvern Kupfer aufnehmen.

Vf. teilt nun in der Bayer. Gewerbezeitung ein Verfahren mit zur Entsäuerung des Dammarharzes. Hiernach werden 250 g fein zerriebenes Dammarharz mit 1 l Petroleumbenzin in einer verschlieſsbaren ca. $1^1/_2$ l fassenden Flasche übergossen u. durch öfteres Schütteln gelöst, was in ca. 24 Stunden geschehen ist. Alsdann giebt man zur Lsg. $^1/_4$ l 10prozentige wss. Ätznatronlsg. u. schüttelt während 10 Minuten tüchtig durch. Nach kurzem Stehen haben sich zwei Schichten gebildet, eine obere

Benzinharzlsg. u. eine untere — wässerige — welche die Harzsäuren an Natron gebunden enthält. Man hebert oder gieſst die Harzlsg. ab u. schüttelt nochmals anhaltend mit $^1/_4$ l der 10prozentigen Ätznatronlsg. Hierauf läſst man bis zur völligen Klärung u. Trennung der beiden Fll. stehen. Die abgeheberte Dammarlsg. ist vollständig säurefrei. Um Goldbronzefirnis zu erhalten, setzt man der entsäuerten Lsg. pro Liter ca. 500 g Bronze oder Brocat zu. Einen Liter der wss. Ätznatronlsg. erhält man durch Auflösen von 100 g reinen Ätznatron in 1 l W.

Bemerkt zu werden verdient, daſs die entsäuerte Dammarlsg. verhältnismäſsig rasch Sauerstoff aus der Luft anzieht und, wenn auch in untergeordnetem Grade, schwach sauer wird. Sie ist daher stets in dicht schlieſsenden Gefäſsen aufzubewahren. (BJGw. **22.** 589.) Arendt.

J. Mayrhofer, *Über die Untersuchung eines Leders.* Das zur Unters. gekommene Leder war brüchig, von anormaler Schneidefläche, lieſs sich leicht mit einer Raspel zu einem Pulver verreiben, l. sich nahezu vollständig in h. W. auf. Diese Lsg. lieſs beim Erkalten eine klebrige, leimähnliche Substanz fallen. Kaltes W. löst den 4. Teil der M. auf, die Lsg. reagierte stark sauer (für 100 g Leder eine Acidität, entsprechend 8,33 g H_2SO_4). Die weiteren analytiscqen Daten waren folgende:

In kaltem W. l. 25,75 %, wovon 12,05 % unverbrennlich (Asche),
SO_3 0,35 %, CaO 0,30 %,
P_2O_5 8,13 % Thonerde Spuren.

Hier hatte offenbar Phosphorsäure zum Quellen des Leders Anwendung gefunden, welche ganz neu ist. Daſs zum gleichen Zwecke Schwefelsäure u. Salzsäure benutzt werden, ist eine bekannte Thatsache. (VBayr. **9.** 27—28. [16/5. 90. Erlangen.] Mainz.) Proskauer.

Em. Döring, *Darstellung wasserdichter Stoffe.* Die Methoden lassen sich in zwei Gruppen teilen. Bei der einen bewirkt man auf dem Stoffe selbst einen Nd. von Salzen fetter Säuren, bei der anderen wird der Stoff mit geschmolzenen oder in Lsg. befindlichen Stoffen imprägniert, welche, einmal fest geworden, das W. zurückstoſsen. Bei dem ersten Verfahren werden die Stoffe in einer besonderen Maschine mit Aluminiumacetat imprägniert und nach dem Trocknen in ein Seifenbad gebracht. Es ist notwendig, eine basische Verb. zu erzeugen, und zu diesem Zwecke wendet man gleiche Gewichte Aluminium- und Bleisalz an. Mit dem Aluminiumsulfat dürfen nicht zu groſse Mengen freier Säure eingeführt werden, welche dieses Salz immer enthält. Um das zu vermeiden, setzt man 10—80 g Soda pro l. zu. Die günstigste Temperatur ist 50°. Zur Herstellung des Seifenbades verwendet man pro qm Stoff 30 g Talgseife, 25 g japanisches Wachs, 1,5 g Paraguaygummi, 1 g guten Firnis. Man schmilzt zuerst das Wachs, setzt Gummi u. Firnis hinzu und fügt jedem kg des festen Gummis noch 0,5 g einer in der Wärme gesättigten Lsg. von Schwefelleber zu. Man rührt gut um und läſst kochen, wobei sich H_2S entwickelt. Nach Zusatz der kochenden Seifenlsg. ist das Bad fertig. Die so dargestellten Gewebe widerstehen einem Wasserdrucke von 30 cm. Für gefärbte Stoffe muſs man Bäder mit gefärbter Seife anwenden. (Msc. [4.] **4.** 1152. Nov. 1890.) Sachsse.

Patente.

Graf u. Comp., Berlin, *Darstellung eines haltbaren Ozonwassers.* Das durch Einleiten von ozonisiertem Sauerstoff in W. erzeugte Ozonwasser soll dadurch haltbar gemacht werden, daſs dem W. vor oder nach der Auflösung des Ozons eine geringe Menge eines Chlorids, z. B. Natriumchlorid, Magnesiumchlorid, zugesetzt wird. (Pbl. **11.** 706. DRP. 52452. 28/9. 89.)

R. Dormer, Garston bei Liverpool, England. *Darstellung von Chlor*. Um sämtliches Chlor der Salpetersäure als Chlor zu gewinnen, wird Mangansuperoxyd und Salzsäure in Ggw. von Schwefelsäure aufeinander einwirken gelassen. Das hierbei resultierende Mangansulfat wird mit Chlorcalcium, wie solches nach WELDON oder DUALOP bei der Regenerierung des Mangansuperoxydes aus Manganchlorürlaugen erhalten wird, in Manganchlorür u. Calciumsulfat umgesetzt. Aus dem Manganchlorür wird dann Mangansuperoxyd in einer der bekannten Weisen gewonnen. Die Darst. des Chlors u. die Umsetzung des Mangansulfates mittels Chlorcalcium kann auch in einer Operation ausgeführt werden, indem man Mangansuperoxyd, Salzsäure, Schwefelsäure u. Chlorcalcium gleichzeitig aufeinander einwirken läfst, in welchem Falle der Vorgang nach folgender Gleichung verläuft:

$$MnO_2 + 2HCl + H_2SO_4 + CaCl_2 = MnCl_2 + 2Cl + CaSO_4 + 2H_2O.$$

(Pbl. **11.** 706. DRP. 52705. 17/9. 89.)

P. de Wilde und **A. Reychler**, Brüssel, *Darstellung von Chlor*. In einem am besten auf ca. 450° C. erhitzten, mit Eisenblech oder mit Gufseisen umgebenen thönernen Zylinder wird ein trockenes Gemenge von Magnesiumsulfat mit Magnesiumchlorid und Manganchlorür, oder von Magnesiumsulfat mit Manganchlorür, oder von Magnesiumchlorid mit Manganchlorür abwechselnd mit heifser Luft (bezw. konzentrierterem Sauerstoff) behandelt, bis die Chlorentwickelung nachgelassen hat, und nachher in demselben Apparat bei derselben oder einer etwas niedrigeren Temperatur durch vorgewärmtes Salzsäuregas unter Wasserdampf- u. Chlorbildung zur ursprünglichen Zus. zurückgebracht. Hierbei kann das Magnesiumsulfat durch das Sulfat einer alk. Erde, durch ein Phosphat, Arseniat, Borat oder Silikat der Magnesia oder einer alk. Erde, durch Thonerde oder ein Thonerdesilikat, durch Sand u. überhaupt durch jede schwer schmelzbare, die Existenz des Magnesiamanganits oder des Manganoxydoxyduls nicht verhindernde Substanz ersetzt werden. Das Verfahren kann dadurch zu einem kontinuierlichen gemacht werden, dafs die genannten Gemenge bei Dunkelrotglut mit Luft (bezw. konzentrierterem Sauerstoff) u. Salzsäuregas zusammen behandelt wird. (Pbl. **11.** 912. DRP. 53749. 27/10. 89.)

O. Frölich, Dessau, *Fabrikation von Doppelsalzen des Antimonfluorürs*. Ein Gemenge von gepulvertem Antimonerz, Flufsspat und Alkalinitrat wird mit Schwefelsäure von 50° Bé. behandelt; hierbei entsteht, je nach den Mengenverhältnissen von Flufsspat, Schwefelsäure und Alkalinitrat, entweder das neutrale Doppelfluorid ($SbFl_3RFl$) oder das saure schwefelsaure Doppelsalz ($SbFl_3.R.HSO_4$), welche durch Auslaugen von dem Rückstand, im besonderen Gips und Schwefel, getrennt werden. Durch Neutralisieren mit dem entsprechenden Alkali wird das saure schwefelsaure Doppelsalz in das neutrale übergeführt. Die zu beobachteten Mengenverhältnisse ergeben sich aus folgenden Gleichungen:

$$\text{I. } Sb_2S_3 + 3CaFl_2 + 2RNO_3 + 5H_2SO_4$$
$$= 2(SbFl_3HRSO_4) + 3CaSO_4 + 3S + N_2O_2 + 4H_2O.$$
$$\text{II. } Sb_2S_3 + 4CaFl_2 + 2RNO_3 + 4H_2SO_4$$
$$= 2(SbFl_3.RFl) + 4CaSO_4 + N_2O_2 + 3S + 4H_2O.$$

(Pbl. **11.** 761. DRP. 53618. 11/1. 90.)

F. Laür, Paris. *Apparat zur Darstellung von reinem Natriumaluminat, -sulfat und -carbonat, sowie von Ätznatron aus Bauxit*. Bauxit u. Kohle werden mit geradesoviel Natriumsulfat geschmolzen, dafs aller Schwefel u. alles Eisen als Schwefeleisen gebunden werden kann, u. der Schmelze wird soviel Natriumcarbonat oder Hydroxyd zugefügt, dafs wenigstens ein Teil des normalen Aluminates sich bei der folgenden Auslaugung in das Aluminat $Na_6Al_4O_9$ umsetzt. Die Auslaugung wird unter Druck bei 140—150° bewirkt, so dafs sofort eine konz. Lsg. erhalten wird. Die letztere wird dann in bekannter Weise entweder auf Aluminat oder Carbonat, Thonerde etc. verarbeitet. Die Auslaugung der Aluminatschmelze geschieht in einer Kugelmühle, welche mit einer Filtriervorrichtung versehen ist, durch welche die gebildete Lsg. direkt unter Druck aus dem Auslauger ausgetrieben werden kann. Die Trennung der durch Einleiten von Kohlens. in die Aluminatlsg. erhaltenen Thonerde von der Sodalsg. geschieht in einem Scheidetroge u. schliefslich mitter Schleuder. (Pbl. **11.** 719. DRP. 52726. 9/5. 89.)

Schlufs der Redaktion: den 30. Dez. 1890.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band I. **No. 4.** **21. Januar.**

Apparate.

Edw. Gudeman, *Dampfdichtebestimmung.* Die Modifikation der VICTOR MEYER'schen Methode besteht in dem Zusatze einer indifferenten zweiten Substanz zu der, welche geprüft werden soll. Die hinzugesetzte Substanz mufs einen um 10—30° niedrigeren K. haben als die zu untersuchende Substanz. Die Wirkung, welche dieser Zusatz hat, ist derselbe, der durch ein partielles Vakuum erzeugt wird. In vielen Fällen wird Zers. verhindert, da die zur Bestimmung nötige Temperatur in keinem Falle über dem K. des zu untersuchenden Körpers liegen mufs. In vielen Fällen können richtige Resultate schon 10—20° unter diesem K. erhalten werden. Verss. wurden gemacht mit Essigsäure u. Toluol, Toluol u. Benzol, Naphtalin u. p-Toluidin, Diazobenzolimid und Pseudocumol, Nicotin u. Naphtalin, Nicotin und p-Toluidin, Phenyldiazosulfid und Naphtalin, Phenyldiazosulfid und p-Toluidin, Chloralhydrat u. Benzol. Die Beobachtungstemperaturen lagen unter dem K. der erwähnten Substanzen. (JAm. 12. 399. Oktober.)
SACHSSE.

Max Stuhl, *Neue automatische Quecksilberluftpumpe mit Vorrichtung zum selbstthätigen Betrieb mittels Wasserdruck.* (DRP.) Mit der in Fig. 10 dargestellten automatischen Quecksilberluftpumpe ist man im stande, bei vollkommen sicherem,

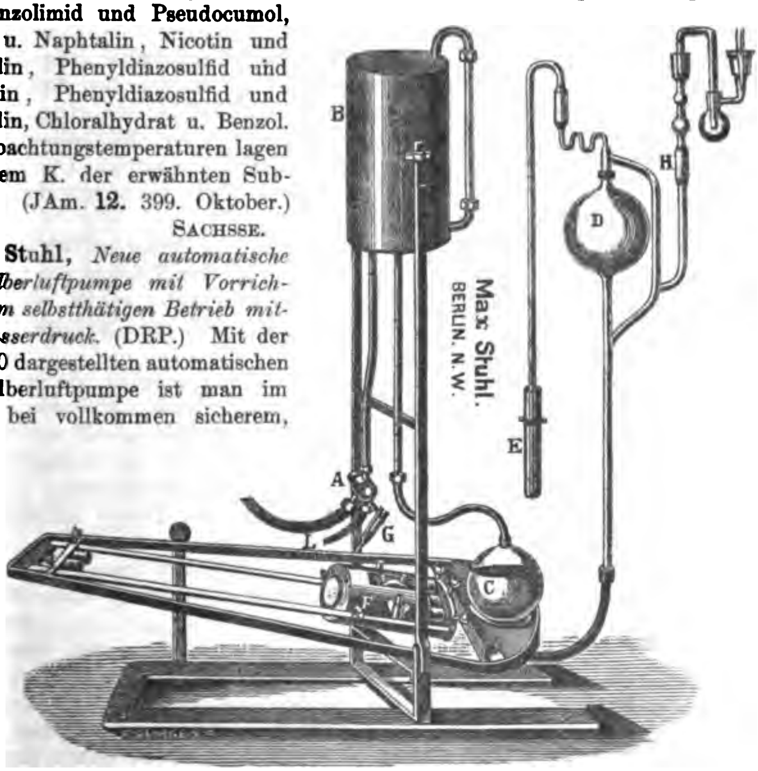


Fig. 10.

selbstthätigem Gange die höchsten erreichbaren Verdünnungen herzustellen. Vermittels des Druckes der Wasserleitung getrieben, funktioniert dieselbe folgendermafsen: Das durch den Schlauch *L* und den Dreiweghahn *A* eintretende W. gelangt in den Kessel *B* und prefst die darin befindliche Luft zusammen, welche ihrerseits

durch ein in der Zeichnung punktiertes Rohr u. einen Kautschukschlauch das in der Glaskugel *C* befindliche Quecksilber in die Pumpe *D* treibt u. dieselbe in bekannter Weise evakuiert. (Das lange Barometerrohr ist durch das Glasventil *H* ersetzt.)

Sowie eine genügende Menge Quecksilber in die Pumpe gepreſst ist, erhält die Wippe, auf welcher die Kugel *C* lagert, auf der linken Seite Übergewicht u. macht eine drehende Bewegung; hierdurch wird der Dreiweghahn *A* so umgestellt, daſs der Wasserzufluſs abgesperrt und das unter dem Drucke der gepreſsten Luft stehende W. durch den Schlauch *A* weggeschafft wird. Gleichzeitig fällt das Laufgewicht *F* auf seiner schiefen Ebene nach der linken Seite u. beschwert dieselbe derartig, daſs die rechte erst, nachdem alles Quecksilber aus der Kugel *D* nach *C* zurückgeflossen ist, wieder das Übergewicht erhält; alsdann stellt sich Wippe und Dreiweghahn wieder um, das Laufgewicht fällt nach rechts und die Pumpe beginnt ihr Spiel von neuem.

Mit dem Laufgewicht *F* ist eine leicht ein- und ausrückbare Vorrichtung verbunden, welche gestattet, die sich in der Kugel *D* ansammelnde Luft fünfmal in einen kleinen, ganz luftleeren Akkumulator zu bringen, welcher selbst das kleinste Luftbläschen noch begierig aufnimmt; erst das sechste Mal wird die in dem über der Kugel *D* befindlichen Akkumulator angesammelte gröſsere Luftblase in die Atmosphäre geschafft. Auf diese Weise kann selbst die höchste Verd. erreicht werden. Durch Verstellen der Anschläge, an welche sich das Laufgewicht *F* anlegt, läſst sich die Steighöhe des Quecksilbers mit Leichtigkeit bis auf einen halben Zentimeter genau einstellen und ebenso die Öffnungszeit der Pumpe beliebig verändern; hierdurch ist es ermöglicht, die automatische Vorrichtung auf jeder Quecksilberluftpumpe, Töpler'scher oder Sprengel'scher Konstruktion, sogleich anzuwenden. Das Eindringen von feuchter Luft in die Pumpe ist durch eine besondere Anordnung der Kugel *C* gänzlich vermieden.

Die Schnelligkeit, mit welcher das Quecksilber in der Pumpe aufsteigt, läſst sich durch einen Kontrollhahn ein für alle Male regulieren. Die Konstruktion der Pumpe bedingt es, daſs selbst bei raschem Aufsteigen das Quecksilber anhält, ehe es oben an die Kugel anschlägt und auch bei den höchsten Verdd. ganz langsam und sanft die kritische Stelle der Kugelmündung passiert.

Die Pumpe wird auch in einer zweiten Ausführung geliefert, bei welcher die Luftblasen anstatt in die Atmosphäre, in einen zweiten, durch eine Wasserluftpumpe evakuierten Akkumulator getrieben werden. Hierdurch wird sowohl ein bequemes Vorpumpen als auch ein noch höheres Vakuum erreicht. Da alle beweglichen Teile aus Metall und besonders dazu hergestellten, sehr haltbaren Schläuchen angefertigt sind, so ist bei richtiger Justierung ein Zertrümmern der Pumpe gänzlich ausgeschlossen.

Preis der kompletten Quecksilberluftpumpe auf poliertem Holzgestell incl. automatischer Vorrichtung M. 290,00. Die automatische Vorrichtung allein M. 160,00. (Berlin NW. Philippstr. 21.) Arendt.

Fr. Rüdorff, *Apparat zur Bestimmung der Löslichkeit der Salze*, Der Apparat des Vfs. ermöglicht es, die zur Analyse nötige Probe der Lsg. bei der gewünschten Temperatur zu filtrieren. Das kleine, bis zur Halsmündung 4 cm hohe u. am Boden 2 cm breite Gläschen *A* (Fig. 11), welches durch eingeschliffenen Stöpsel zu verschlieſsen ist, wird durch einen doppelt durchbohrten Kork *B*, durch dessen eine Durchbohrung ein beiderseits offenes, enges Glasrohr *C*, durch die andere ein enges Glasrohr geht, welches oberhalb des Korkes etwas erweitert ist. Über diese Erweiterung ist ein als Filter dienendes Battistläppchen gezogen, das durch ein übergestreiftes Gummirohr *D* festgehalten wird. Der obere Teil von *D* ist durch den in *D* leicht beweglichen Glasstab *E* verschlossen. — In einem weiten Reagensglase macht man bei höherer Temperatur von dem zu unters. Salze eine gesättigte Lsg. u. taucht das

Reagensglas in ein Becherglas mit h. W., das in einem mit kleiner Flamme geheizten Sandbade steht. Stimmt die Temperatur des Bades mit der der Lsg. überein, so hält sich letztere hinreichend lange konstant. Darauf wird die Lsg. mit dem App. durch Auf- u. Abbewegen einige Minuten lang umgerührt, u. sodann der Glasstab *E* für einen Moment aus *D* gezogen. Sofort fliefsen einige Tropfen der filtrierten Lsg. in das Gläschen. *D* wird wieder durch *E* geschlossen, der Apparat mit W. abgespült, mit Fliefspapier getrocknet, der Kork entfernt und durch den Glasstöpsel ersetzt. Die Temperatur der Lsg. wird durch ein mit dem App. eingntauchtes Thermometer genau bestimmt. Aus dem Gewichte der erhaltenen Lsg. und dem in der Lsg. enthaltenen Salze läfst sich die Löslichkeit bestimmen. (ZAng. 1890. 633 bis 634.) Hefelmann.

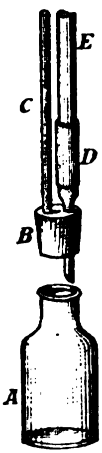
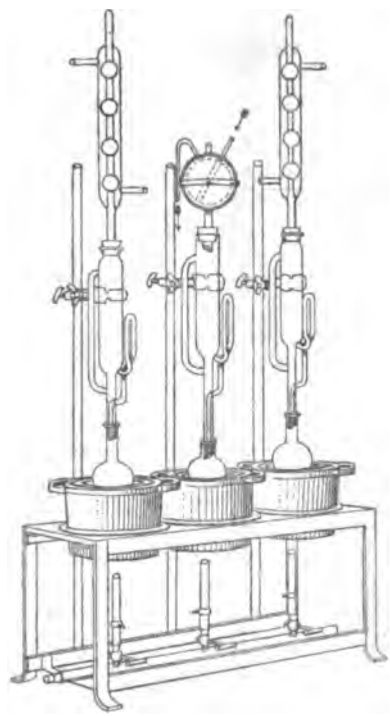


Fig. 11.


Fig. 12.

P. Altmann, *Gestell für Extraktionsapparate.* Die Firma Dr. Robert Müncke-Berlin NW. hat ein feststehendes Gestell für Extraktionsapparate (Fig. 12) angefertigt, das zu einzelnen Bestimmungen ohne Gasverlust benutzt werden kann, auch für Destillationen aus dem Wasserbade etc. geeignet ist. Jedes einzelne Brennerrohr hat einen besonderen Hahn; Stative, Fufsgestell und Platte sind fest miteinander verbunden. Alles Übrige ergiebt sich aus der Abbildung. (ChZ. **14**. 1657.) Hefelm.

Wyndham R. Dunstan u. **T. S. Dymond,** *Apparat zur Destillation von Quecksilber im Vakuum.* Der Apparat (Fig. 13) besteht aus einem starkwandigen Glasgefäfs *A* in Form eines flachen Ellipsoids mit zwei angeschmolzenen, gleichfalls starkwandigen Glasröhren *B* u. *C*. Beide sind etwa 1 m lang, *B* 3 mm und *C* 1,5 mm weit im Lichten. *B* ist unten bei *E* spitzwinklig umgebogen u. durch einen stark-

wandigen, 1 m langen Kautschukschlauch mit dem Reservoir *H* verbunden, welches mittels eines doppelt durchbohrten Kautschukstöpsels mit einem Trichterrohr *L* und einem rechtwinklig umgebogenen Hahnrohr *K* versehen ist. Das Doppelrohr *BD* ist in die Klemme *O* eines starken eisernen Stativs gespannt u. ruht mit *E* auf dessen Fufs. Das Rohr *C* hat 5 cm unter *A* eine Erweiterung von 5 cm Weite u. 10 cm Länge; unten ist es zweimal rechtwinklig umgebogen u. taucht in ein untergesetztes Gefäfs. *M* ist ein Ringbrenner, auf dem ein kreisförmiges Stück Asbestpappe *N*

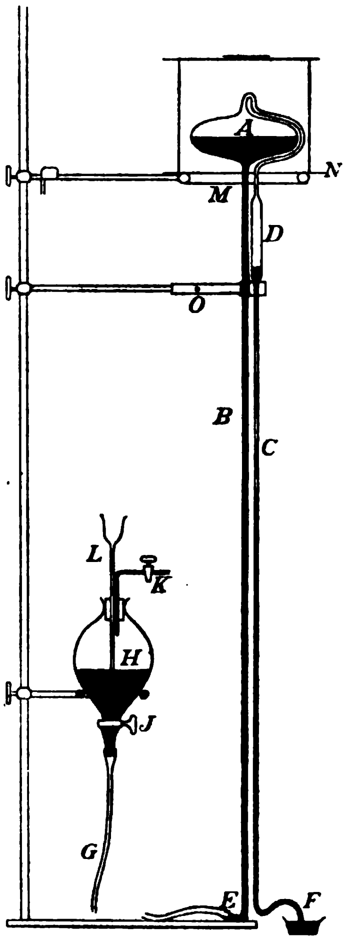


Fig. 13.

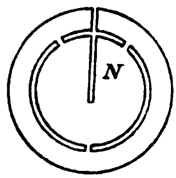


Fig. 14.

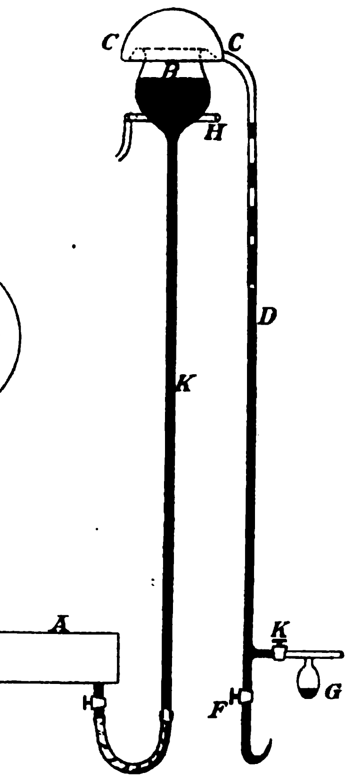


Fig. 15.

liegt, welches so ausgeschnitten ist, dafs die Brenneröffnungen frei bleiben, und es leicht zwischen *M* und *A* eingeschoben werden kann (siehe Fig. 14). Nachdem *H* mit wohlgetrocknetem Hg gefüllt ist, hebt man es durch seinen Tragring so hoch, dafs Hg aus *A* nach *C* überfliefst und fixiert es so, dafs ein langsames Fallen in *C* stattfindet. Sobald man an dem harten Klang der fallenden Quecksilbertropfen hört, dafs die Luft aus dem Apparat entfernt ist, entzündet man den Ringbrenner u. senkt *H* so weit, dafs *A* nur halb mit Hg gefüllt ist. Auf *N* wird nun ein Glascylinder

gesetzt u. dieser mit einer in der Mitte ausgeschnittenen Asbestpappe bedeckt, deren Öffnung man durch ein zweites Stück Asbestpappe so verkleinert, daſs die Flammen gerade noch gut brennen. Es muſs nun *H* so eingestellt werden, daſs die Entfernung des unteren Endes von *L* und dem Quecksilberspiegel in *A* gleich dem Barometerdruck minus der Spannung der Quecksilberdämpfe in *A* ist. Man schlieſst zu diesem Zwecke den Hahn *J*, öffnet *K* und saugt an letzterem, bis Luftblasen aus *L* durch das Hg treten und schlieſst *K* sofort. Nun hebt man *H* ganz langsam, bis bei momentaner Öffnung von *J* wieder Luftblasen aus *L* kommen. Dann wird *H* fixiert und der Apparat sich selbst überlassen. (PMg. [5.] **29**. 367—72.) ARENDT.

Frederick J. Smith, *Apparat zur raschen Destillation von Quecksilber im Vakuum.* Aus der Abbildung (Fig. 15) ersieht man leicht die wesentliche Abänderung bei diesem Apparate. Das Destillationsgefäſs *B* ist nämlich mit einer Haube *C* versehen, an welche das Fallrohr *D* angeschmolzen ist. Dadurch wird erreicht, daſs flüssiges Hg, welches sich im oberen Teile um *B* kondensiert, wieder zurückflieſst, auch ohne Anwendung eines Luftbades, wie beim oben beschriebenen Apparate. Der Hahn *E* führt zur Luftpumpe, welche (während *F* geschlossen ist) so lange in Thätigkeit bleibt, bis *D* mit Hg gefüllt ist. Dann schlieſst man *E* und öffnet *F*; etwa mit übergerissenes Hg sammelt sich in *G*. — *K* ist ein Ringbrenner und das Reservoir *A* ist sehr weit und flach, wodurch gröſsere Schwankungen des Hg-Standes in *B* vermieden werden. (PMg. [5.] **29**. 501—3.) ARENDT.

Gärungschemie und Bakteriologie.

V. Babes, *Über Variabilität u. Varietäten des Typhusbacillus.* Vf. hat vergleichende Studien angestellt, deren Hauptzweck der Nachweis von solchen Bakterien war, welche sich den meisten üblichen Rkk. gegenüber so verhalten, wie der Typhusbacillus. Letzterer selbst kommt mitunter in ganz differenten Formen vor; besonders liefern die inneren Organe der Typhusleiche derartige Varietäten. Die Unterscheidungsmerkmale zwischen den eigentlichen Typhusbacillen u. einigen diesen ähnlichen werden näher beschrieben. (ZH. **9**. 322—59. Bukarest. Patholog. und bakteriolog. Inst.) PROSKAUER.

Allessandro Serafini, *Über den Virulenzgrad der Fäces von Tieren, welche mit pathogenen Bakterien infiziert wurden.* Die Verss. wurden mit den Bakterien des Milzbrandes, der Hühnercholera, des Barbone dei Bafali u. des Schweinerotlaufes ausgeführt u. zeigten, daſs die Virulenz dieser vier Mikroorganismen im Darmkanal nicht allein nicht geschwächt wird, sondern sogar mit den successiven Inokulationen der Fäces von einem Tiere in andere zunimmt, wie dies auch mit dem Blute der Fall ist. Die PETTENKOFER'sche Ansicht, daſs die Bakterien, welche die Infektionskrankheiten verursachen, aus dem Körper der Kranken in einem Zustande ausgeschieden werden, in welchem sie zur Infektion nicht geeignet sind, stehe aber trotzdem nicht in Widerspruch mit den obigen bakteriolog. Thatsachen. Denn jener Einfluſs, welchen der Darm auf die vier genannten Mikroorganismen ausübt, brauche nicht derselbe zu sein, wie für Cholera- u. Typhusbacillen. (AH. **11**. 324—34. Rom. Hyg. Inst. München.) PROSKAUER.

A. Zeidler, *Beiträge zur Kenntnis einiger in Würze und Bier vorkommender Bakterien.* (Forts. u. Schluſs zu **91**. I. 35.) Gleichzeitig mit den früher geschilderten Verss. wurden noch solche mit zwei die Essigsäuregärung bewirkenden Bakterienarten angestellt. Die eine derselben ist jedenfalls identisch mit dem Bact. aceti, die zweite mit der von BROWN als Bact. xylinum bezeichneten. Würze wurde durch beide Arten in folgender Weise in ihrer Zus. geändert:

Vor Zusatz der Bakterien		Nach $1^1/_2$ monatl. Kultur	
Saccharometeranzeige	12,3	Bact. aceti 12,3	Bact. xylin. 12,25
Maltose (Cu)	0,1284 g	„ 0,1157 g	„ 0,1077 g
Maltose in d. Würze	8,657%	„ 7,792%	„ 7,261%
Säuregehalt in 100 ccm = 1 ccm Normalnatron		„ 7,4 ccm N.-N.	„ 3,6 ccm N.-N.

Das Bacter. acet. vermag Bier in einen schleimigen Zustand überzuführen; die gepreſste Hefe wird durch die lebenden Zellen der Essigsäurebakterien wenig verändert. Es ist daher für die Haltbarkeit der Hefe nicht besonders gefährlich, wenn auch einige Essigsäurebakterien die alkoh. Gärung überdauert haben.

Das Verhalten des früher (l. c.) unter den Würzebakterien gefundenen, dem Bact. termo zugehörigen Mikroorganismus, schnell zu grunde zu gehen, sobald die alkoh. Gärung einsetzt, ist für die Beurteilung der Ergebnisse der brautechnischen Luft- u. Wasseranalysen, bei denen mit Würze u. Bier gearbeitet wird, von Bedeutung. Für die Haltbarkeit der gepreſsten Hefe ist die Thatsache wichtig, daſs letztere leicht in Fäulnis übergeht, wenn frische Zellen des betreffenden Würzebakteriums vorhanden sind, daſs dieselbe dagegen sich längere Zeit hält, wenn nur solche Bakterienzellen darin vorhanden sind, welche die alkoh. Gärung mit durchgemacht haben. Anwendung sterilen W. zum Waschen der Hefe ist daher von groſser Wichtigkeit. (WBr. **7.** 1237—40. Nov. 1890. Berlin. Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei.) Proskauer.

Emmerich, *Kunsteisuntersuchungen.* Heyroth (**88.** 1559) hat bei der Untersuchung des Kunsteises zweier Berliner Firmen in 1 ccm Eiswasser bis zu 1610 Bakterien gefunden. Günstiger stellen sich nach des Vfs. Unterss. die Resultate beim Kunsteise der vereinigten Münchener Werke. Die höchste Anzahl von Keimen, welche in 1 ccm Schmelzwasser gefunden wurde, war 10; das zur Fabrikation dieses Eises benutzte Quellwasser enthielt im Maximum 30 entwickelungsfähige Keime. Es sind ca. 70% der im W. vorhandenen Bakterien bei seiner Überführung in Eis zu grunde gegangen. Aber auch die wenigen, im Eise noch vorhandenen Bakterien sind offenbar hochgradig geschwächt, da erst am siebenten Tage nach der Aussaat des Eiswassers auf den Gelatineplatten makroskopisch sichtbare Kolonieen zu bemerken waren, während die Kolonieen derselben Bakterienart nach der Aussaat des nicht gefrorenen W. schon am zweiten Tage sichtbar wurden. (BJGw.; WBr. **7.** 1253.) Proskauer.

Ch. Bouchard, *Wirkungen der Stoffwechselprodukte der Mikroorganismen.* Unter den Stoffwechselprodd. giebt es solche, welche die Entwickelung, Vermehrung und Sekretion der betreffenden Mikroorganismen direkt schädigen (z. B. A. u. Essigsäure), u. solche, welche die Entwickelung sogar begünstigen. Letztere wirken aber nur indirekt durch Modifikation des Nährbodens (Peptonisieren etc.); es können aber diese Substanzen für andere Mikrobien auch entwickelungshemmend oder befördernd sein. Es giebt ferner Mikroorganismen, welche giftige Substanzen produzieren, u. durch letztere die Virulenz bedingen. Die „vaccinierende Stoffe" produzierenden Mikroorganismen bewirken nicht durch ihre Ggw. Immunität, sondern sie modifizieren den tierischen Organismus u. dessen Stoffwechsel derart, daſs selbst nach ihrer Elimination die Säfte desselben weniger günstig für die Entwickelung dieser Mikroben bleiben, u. die Leukocyten bei Anwesenheit des letzteren viel reichlicher ihre Diapedese bewerkstelligen u. viel energischer ihre Funktionen als Phagocyten übernehmen. Injiziert man einem Tiere sterilisierte Kulturen eines pathogenen Mikroorganismus zugleich mit letzterem, so verläuft die Infektion intensiver, während sie durch eine Injektion einige Tage vor der Infektion verzögert oder aufgehoben wird.

Nimmt man antagonistisch wirkende Bakterien, d. h. solche, bei deren gleich-

zeitiger Inokulation in der Hauptsache sich nur einer entwickelt, u. kultiviert sie im Reagensglase, so bemerkt man, daſs die l. Prodd. des „Stärkeren" für die Entwickelung des „Schwächeren" hindernd sein können. Injiziert man die Umsetzungsprodd. des „Stärkeren" einem Tiere zugleich mit der Infektion durch den „Schwächeren", so wird dieselbe verlangsamt u. abgeschwächt, selbst wenn die Infektion nicht an derselben Stelle wie die Injektion vorgenommen wurde. Werden Mikroben, die sich gegenseitig unterstützen (Microbes auxiliaires) zur Anwendung gebracht, so kann man durch Inokulation des einen oder durch Injektion seiner l. Stoffwechselprodd. erreichen, daſs der andere sich bei einem Tiere entwickelt, das gegen ihn refraktär ist. Bei Tieren, welche natürlich oder künstlich immunisiert sind u. die durch Phagocytismus sich gegen einen pathogenen Mikroben zu wehren im stande sind, kann dieser Phagocytismus durch Injektion sterilisierter Kulturen dieses Mikroorganismus verhindert werden. Dieses Gesetz gilt auch für Tiere, die keine Immunität besitzen u. die nur nicht pathogene oder sehr abgeschwächte pathogene Mikroben vernichten können. Die Verhinderung der Phagocytose kann bei ihnen durch sterilisierte Kulturen sehr virulenter Mikroorganismen bewerkstelligt werden. (Rev. de méd. 1890. Nr. 7; Cm. **28.** 888—89. Dez. 1890.) PROSKAUER.

S. Botkin, *Eine einfache Methode zur Isolierung anaërober Bakterien.* Vf. hat einen Apparat konstruiert, in dem mehrere Platten den Bedingungen der Anaërobiose entsprechend sich unterbringen lassen. In eine 20—25 cm im Durchmesser haltende Glasschale ist eine Drahtétagère eingesetzt, auf welcher vier kleinere Plattenschalen übereinander Platz finden. Dieselbe ist mit einer entsprechend groſsen Glasglocke bedeckt, welche den Boden der ersten Schale nicht ganz erreichen darf, was man dadurch bewirkt, daſs man auf den Boden der Schale ein Kreuz von platt gehämmertem Bleirohr legt u. auf diesem den Rand der Glocke ruhen läſst. Um die Glocke mit Wasserstoffgas füllen zu können, ist unter dem Rande derselben ein U-förmig gebogenes Rohr hindurchgeführt, welches in das Innere der Glocke bis oberhalb des Drahtgestelles reicht. Der auſserhalb der Glocke stehende Schenkel wird mit einem KIPP'schen Apparate verbunden. Dieses U-Rohr besteht aus einem dünnen Kautschukschlauche, in dessen Lumen ein feiner, recht weicher u. biegsamer Kupferdraht liegt. Einem solchen Schlauche kann man jede beliebige Form geben, wobei das Lumen immer erhalten bleibt. Auſser dem erwähnten ist noch ein zweiter biegsamer Kautschukschlauch in die Glocke eingeführt, welcher jedoch bald oberhalb des unteren Randes der Glocke endet. Derselbe soll dazu dienen, während des Durchleitens des Wasserstoffes von Zeit zu Zeit zu kontrollieren, ob aller Sauerstoff entfernt ist, indem man das hier ausströmende Gas anzündet. Damit dies gefahrlos geschehen kann, muſs ein Rückschlagsventil in Form einer kleinen, mit W. halb gefüllten Flasche eingeschaltet werden, welche letztere ein zu einer feinen Spitze ausgezogenes Abströmungsrohr trägt. Den Apparat benutzt man, wie folgt: Man wäscht die Glocke mit Sublimat u. entfernt dieses durch A. u. Ä., gieſst von dem zu unters. Materiale Gelatine oder Agarschälchen aus, stellt sie ohne Deckel in die Etagère, bedeckt sie mit der Glocke, in die man die Röhren eingeführt hat u. gieſst als Absperrflüssigkeit in die Schale Paraffinum liquid., worauf man den Apparat mit Wasserstoff füllt. Um die Entfernung des O zu unterstützen, setzt man auf das unterste Fach des Drahtgewebes ein Schälchen mit alkal. Pyrogallussäurelsg. Beim Beginne des Gasdurchleitens wird die Abströmungsöffnung mit einem Quetschhahne geschlossen, bis der Druck in der Glocke so groſs ist, daſs Gasblasen durch die Absperrflüssigk. hinaustreten; erst dann wird der Quetschhahn wieder geöffnet u. man probiert durch Anzünden des Gases an der Spitze von Zeit zu Zeit, unter wiederholtem Schlieſsen des Quetschhahnes u. Wiederöffnen desselben, ob der austretende H rein ist. Ist dieses der Fall, so werden die Kautschukröhren aus der Glocke entfernt. Im Inneren der Glocke bleibt ein kleiner Überdruck bestehen, welcher als Kontrolle für die Inte-

grität des Luftabschlusses während der Vegetationsdauer der Kulturen dient. (ZH. **9.** 383—88. Petersburg. Hyg. Inst. Breslau.) PROSKAUER.

M. Kirchner, *Bakteriologische Untersuchungen über Influenza.* Vf. fand in den Bronchialsekreten Influenzakranker einen bisher noch nicht beschriebenen Diplokokkus, welcher in einer länglichrunden Kapsel ruhte, sich meist allein vorfand, häufig auch zu mehreren Diplokokken zusammentrat u. selten in Kettenform auftrat. Der Diplokokkus unterscheidet sich von dem FRAENKEL'schen Pneumonikokkus schon dadurch, daſs er die GRAM'sche Färbung nicht annimmt; er ist auch nicht identisch mit dem Streptoc. pyogenes. Der Diplokokkus fand sich in allen Fällen von Influenza, aber bei keiner anderen Krankheit; seine Pathogenität konnte durch Tierverss. noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. (ZH. **9.** 528—39. Dez. [7/2.] 90. Hannover.) PROSKAUER.

Johannes Petruschky, *Ein plattes Kölbchen (modifizierte Feldflasche) zur Anlegung von Flächenkulturen.* Feldflaschen zu Anlegung von Flächenkulturen, bezw. an Stelle der Platten bei Wasserunterss. sind bereits von SCHILL u. A. empfohlen worden. Gewöhnliche Feldflaschen liefern aber niemals eine glatte gleichmäſsige Gelatineschicht; auſserdem ist die erhebliche und ungleichmäſsige Dicke des Glases undurchdringlich, selbst für schwache Vergröſserungen des Mikroskopes, u. ferner lassen sich wegen der Enge des Halses Kolonieen nicht von der Gelatine abimpfen. Vf. hat daher Flaschen von beistehender Figur anfertigen lassen, welche aus dünnem, durchsichtigem Jenenser Normalglas bestehen und entweder vor der Lampe oder in der Hütte dargestellt werden können. Die Weite des Halses beträgt etwa 1,5 cm. Die Gestalt wird nach dem Halse zu etwas schlanker, um mit der Platinnadel überall hin gelangen zu können. Das Ausflieſsen der Gelatine ist durch die am Halse angebrachte Einkerbung vermieden. Auch zur Anlegung von Reinkulturen anaerober Bakterien in einer Wasserstoffatmosphäre lassen sich dieKölbchen benutzen. Die Kolben sind leicht transportierbar u. gut zu reinigen. (CBk. **8.** 609—14. [15/9. 90.] Königsberg. Hygien. Inst.) PROSKAUER.

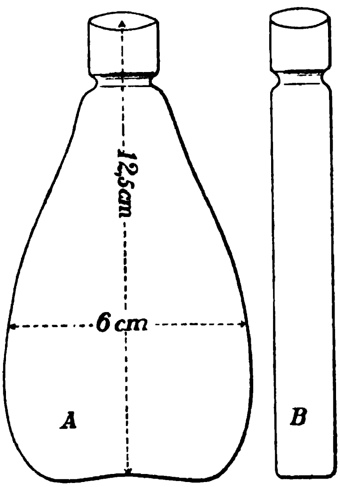


Fig. 16.

Physiologische Chemie.

Léon Guignard, *Lokalisierung der Fermente in den Samen der Cruciferen.* Vf. weist nach, daſs das Myrosin u. das myronsaure Kali in verschiedenen Zellen verteilt sind. (Cr. **111.** 920—23. [15/12.* 90.].) SACHSSE.

Prillieux, *Ältere Beobachtungen über die Leguminosenknöllchen.* Vf. wiederholt die Mitteilung von Beobachtungen, die teils von WORONIN 1867, teils von ihm selbst im Jahre 1879 gemacht worden sind. (Cr. **111.** 926—27. [15/12.* 90.].) SACHSSE.

Albert R. Leeds, *Zusammensetzung der Milch.* Da der Verdacht gehegt wird, daſs die Milch von Kühen, welche nur im Stalle mit dem Spülicht (swill) u. Träbern (brewery grain) aus den Hotels u. Brauereien von New-York gefüttert werden, schlecht u. gefährlich ist, so hat Vf. die Probe einer solchen Milch untersucht. Das

Vieh befand sich in dunklen, schmutzigen u. schlecht gelüfteten Ställen, hatte aber ausgezeichnetes Quellwasser zu seiner Verfügung u. war sonst in gutem Zustande. Die Milch war in Farbe normal, von gutem Geruche und Geschmacke, D_{15}. 1,0309. Die Bestandteile dieser Milch (Eiweifsstoffe, Fett, Laktose, Asche) waren so hoch wie die der Milch anderer Tiere, welche sich unter besseren Umständen befinden. (JAm. **12.** 443. November 1890.) SACHSSE.

F. Viault, *Vermehrung der Blutkörperchen bei den Bewohnern der südamerikanischen Hochebene.* Die Beobachtungen, welche Vf. teils an sich, teils an seinen Begleitern oder anderen Personen und Tieren machte, wurde in den Minen von Morococha 4392 m über dem Meere angestellt, wo sich Vf. drei Wochen lang aufhielt. Nach denselben scheint die Anpassung der Organismen an den niederen Luftdruck dieser Höhen, wesentlich auf der Vermehrung der roten Blutkörperchen zu beruhen. Es wurden Blutkörperchen in Millionen pro Kubikmillimeter gezählt, u. zwar I in dem Blute des Vfs. in Lima vor dem Aufbruche in die Cordillere, II in demselben in Morococha nach 14-tägigem Aufenthalte daselbst:

I Vf. Lima 4. Okt.	5	MARGARITA, Inderin	7,08
II Vf. Morococha 19. Okt.	7,1	CHARPENTIER, Franzose	6
Dr. MAYORGA, Begleiter des Vfs.	7,3	ROSSI, Italiener	6,32
MAYORCA, Maultiertreiber, seit drei Jahren in den Minen	7,84	Vf. am 27. Okt.	8
PRIETO, Mestize, Küchenjunge	6,77	Dr. MAYORGA, 27. Okt.	7,44
DITTMANN, Deutscher, Administrator der Minen	7,92	Junger Hund, kräftig	9
ATCHACHAY, Inder	7,96	Huhn, ein Jahr alt, kräftig	6
		Männliches Lama	16

Die niedrigsten Zahlen, welche bei dem Menschen beobachtet wurden, betreffen zwei Individuen, von welchen das eine (CHARPENTIER) erst wenige Tage in der Sierra war und aus Panama kam, wo es acht Jahre unter zahlreichen Fieberanfällen verlebt hatte. Der junge Mensch von 20 Jahren hatte ein anämisches Aussehen und bekam in Morococha einen neuen Fieberanfall. Der andere Mensch, Italiener ROSSI, wohnte in Oroga (3712 m) und bot die Eigentümlichkeit, dafs er jedesmal an der Bergkrankheit litt, sobald er die Cordillerenpässe überschritt. (Cr. **111.** 917—18. [15/12.* 90.].) SACHSSE.

Rosenberg, *Das diastatische Ferment im Harne.* Vf. fand im frischen Menschenharne wechselnde Mengen diastatischen Fermentes, die gröfsten einige Stunden nach der Mahlzeit. Das Ferment wurde direkt und indirekt nach Ausziehung mit Fibrin nachgewiesen, indem die Fl. nach Zusatz von Stärkekleister der Brutwärme ausgesetzt u. dann mit 5°/₀ Kalilauge oder nach TROMMER auf Zucker untersucht wurde. Für die indirekte Probe ergab sich, dafs sich Fibrin bei Gegenwart von Salzen in prozentisch gleich starken Fermentlsgg. verschieden stark beschlägt. NaCl befördert die Fermentaufnahme, u. zwar am meisten bei 1°/₀, Soda verringert sie schon bei 0,03°/₀ u. verhindert sie vollständig bei 0,5—1°/₀. Glaubersalz zeigte von 0,0156 bis 0,5°/₀ keinen Einflufs. Gleichwohl gab die Fibrinprobe für die Urine desselben Individuums in verschiedenen Tageszeiten dieselben relativen Werte, wie die direkte Probe. Aus den Tierexperimenten ging hervor, dafs nach Unterbindung der Ductus Stenoniani das diastatische Ferment nur bei Pflanzenfressern (Kaninchen) vermehrt wird, nicht bei Fleischfressern (Hund, Katze), welche überhaupt nur Spuren davon im Harne haben. Der Nachweis von Trypsin und Fettferment gelang in frischem Menschenharne und bei Fleischfressern nie, bei Kaninchen nur dann, wenn der Ductus Wirsungianus unterbunden war. Bei Fleischfressern aber trat nach dieser Prozedur diastatisches Ferment im Harne auf. (CPh. **4.** 587—88. 20/12. 90.) SACHSSE.

Lucius Pitkin, *Einfluſs der Tartrate und Laktate auf die Verdauung der Eiweiſskörper.* Im Verlaufe einer Unters. über den Einfluſs der Rückstände von Backpulvern auf die Verdauung von Eiweiſskörpern wurden einige praktisch interessante Resultate erhalten. Bekanntlich ist bei allen Backpulvern der Salzrückstand groſs, aber in manchen Klassen von solchen gröſser als in anderen. So übertreffen die l. Rückstände in der Weinsteinklasse im Verhältnisse zu der freigewordenen Kohlensäure die Rückstände des Alauns oder Phosphats. In den ausgeführten Verss. bemühte sich Vf., einige Angaben bezüglich des Weinsteinpulvers, Alauns und Alaun- und Phosphatpulvers zu erhalten. Als Ergänzung wurden Verss. mit Milchsäure unternommen, da von der Säure der sauren Milch und dem Prozentgehalte der letzteren an dieser Säure die Menge der zur Neutralisation notwendigen Soda abhängt. Von vornherein konnte man annehmen, daſs das Verdauungsvermögen von Magensaft durch die Rückstände in Brot oder Biskuit vermindert werden muſste, welches mit saurer Milch und Soda vergoren ist, und die Verss. bestätigten diese Voraussicht. Es zeigte sich ferner, daſs die Wirkung der Laktate u. Tartrate beinahe dieselbe ist, während die l. Bestandteile in entsprechender Stärke von einem Alaunbackpulver auf die Verdauung weniger verzögernd wirken. Endlich ergab sich, daſs die verzögernde Wirkung auf die Verdauung der verschiedenen Rückstände dieselbe ist, einerlei ob ein Weinsteinpulver, ein Alaunphosphatpulver oder die alte Methode, saure Milch und Soda, angewendet worden ist. (JAm. **12**. 394—98. Oktober 1890.) SACHSSE.

de Marbaix u. **Denys**, *Neue Untersuchungen über Chloroformdigestion.* Nach dem Vorgange von E. SALKOWSKI (**90**. I. 613) mit Chloroformwasser haben die Vff. gezeigt, daſs im Blute von der Katze, dem Hunde, Kaninchen und Menschen, nach Zusatz von Chlf., Ä., A., Phenol, Thymol u. a. eine Peptonbildung erfolgt, weiterhin Tyrosin und Leucin entstehen kann, und zwar bildet sich dabei Pepton aus Hämoglobin u. Fibrin, nicht aber aus Globulin. Dabei darf das Gemisch nur schwach alk. oder minimal sauer, bezw. neutral sein. Jetzt weisen sie nach, daſs Fibrin aus Hundeblut sich in mit Chlf. versetztem Hundeblutserum rapide auflöst, aber im Serum von Schweine-, Hammel-, Rinder- u. Pferdeblut, wenigstens eine Woche lang, unangegriffen bleibt, dagegen gel. wird, wenn das Serumalbumin zuvor durch Hitze koaguliert ist. Blut oder Serum vom Hunde verliert, wenn es in gewissen Verhältnissen mit dem Blute oder Serum der Tierspezies vermischt wird, seine digestiven Fähigkeiten. (La Cellule [1.] **6**.; Cm. **28**. 894. Dez. 1890.) PROSKAUER.

Ferd. Klug, *Verdaulichkeit des Leims.* Die Frage, ob Leim während der Verdauung irgend welche Veränderungen erleidet, und worin diese bestehen, wurde bisher verschieden beantwortet. Nach einigen Forschern soll der Leim bei der Verdauung sein Gelatinierungsvermögen einbüſsen, sonst aber nicht verändert werden. Die folgenden Verss. zeigen, daſs der Leim durch Magensaft u. Bauchspeichel rasch verdaut wird, und welche Prodd. bei dieser Verdauung geliefert werden. Der Leim, welchen Vf. benutzte, bereitete derselbe aus feiner französischer Gelatine, indem er vier Tage lang mit täglich zweimal erneuertem destillierten W. wusch und dann auf dem Wasserbade in dünnen Schichten rasch trocknete. Dieser Leim enthielt keine nachweisbaren Albumine. Nach den damit angestellten Verss. kann man Leim vom Eiweiſs dadurch unterscheiden, daſs die Fällung, welche man auf Pikrinsäure erhält, in der Wärme verschwindet, u. daſs die betreffende Fl. auch die Biuretreaktion giebt, während auf Salpetersäure keine Fällung u. keine Gelbfärbung erfolgt. Daſs dieser Leim durch den Magensaft des Menschen, Hundes u. Schweines, sowie auch durch den Bauchspeichel derselben u. des Rindes verdaut wird, haben direkte Verss. ergeben, ebenso aber auch, daſs der Magensaft, den man aus dem Labmagen der Rinder bereitet, u. der Fibrin ganz gut verdaut, auf Leim wirkungslos ist. Den Leim

verdaut weder das Pepsin noch 0,4 %ige HCl für sich, sondern es ist zu dessen Verdauung die Gegenwart beider nötig. Auch Bauchspeichel verdaut Leim sehr gut.

Das nächste Verdauungsprod. bildet eine ebensolche Zwischenstufe zwischen Leim u. Leimpepton, wie die Albumosen zwischen dem Eiweiſs u. den Eiweiſspeptonen u. kann daher in analoger Weise *Glutose* genannt werden. Dieselbe läſst sich in eine *Deuteroglutose* u. *Protoglutose* scheiden. Da die Glutosen von dem (zu ihrer Fällung gebrauchten) schwefelsauren Ammoniak nicht zu trennen waren, so konnten sie nicht zur Analyse verwendet werden. Die Erfahrung, daſs 95 %ig. A. die Glutose aus deren Lsgg. ausscheidet, u. daſs dieser klebrige Nd. den Wänden des Gefäſses anhaftet, demnach durch Waschen mit A. von Pepsin u. Albumosen, deren flockiger Nd. nicht klebrig ist, gereinigt werden kann, bewog den Vf., die Glutose statt durch schwefelsaures Ammoniak durch A. zu fällen. Bei den zu diesem Zwecke angestellten Verdauungsverss. wurde beobachtet, daſs der Leim einen unverdaulichen Rest zurückläſst, welcher ein in Folge der Verdauung von dem Leim abgespaltener Körper sein muſs, u. welcher *Apoglutin* genannt wird. Die Zus. des Leims (I), welcher zu den Verdauungsverss. diente u. dessen Darstellung oben angegeben wurde, der durch A. gefällten Glutose (II) u. des Apoglutins (III) zeigen folgende Zahlen:

	I	II	III	IV	V
C	42,75	40,06	48,39	49,11	42,95
H	7,00	7,02	7,50	8,48	7,18
N	15,61	15,86	14,02	11,65	15,89
S + O	34,64	37,06	30,09	30,76	33,98

Die Glutose kann nach ihrer Zus. als Hydrat des Leims angesehen werden. Das Apoglutin beträgt im Mittel 5,69 % des der Verdauung ausgesetzten Leimes, dasselbe ist in h. u. k. W. gleich unl., nicht klebrig u. kann vollkommen nur in konz. Schwefelsäure gelöst werden. Es ist an Kohlenstoff u. Wasserstoff, besonders aber an ersterem bedeutend reicher als der Leim.

Auch unter den Prodd. der Pankreasverdauung findet sich ein nach seinem Verhalten zu Reagenzien u. seiner Zus. dem Apoglutin nahe stehender Körper (IV in vorstehender Tabelle). Das durch A. u. Ä. gefällte Hauptprod. der Pankreasverdauung ist das *Glutinopepton*, welches in den genannten Fällungsmitteln unl. ist. Mit 95 %ig. A. geschüttelt, bildet dasselbe eine milchige Trübung, aus der es sich wieder als dickflüssiger, klebriger Bodensatz abscheidet. Getrocknet bildet das Glutinopepton eine gelbe, bröckliche, in W. ungemein ll. M., unterscheidet sich also wesentlich von der wl., hornartig festen, getrockneten Glutose. Das möglichst gereinigte Glutinopepton hat die Zus. V in der vorstehenden Tabelle, u. würde demgemäſs mehr C, H u. N. haben als der Leim, was nach allen Erfahrungen unmöglich ist u. nur eine Folge der Verunreinigung besonders durch Eiweiſspepton sein kann.

Weitere Verss. über das Schicksal der Verdauungsprodd. des Leims im Körper lehren in Übereinstimmung mit den Beobachtungen VOIT's, daſs Tiere, denen man alle nötigen Nahrungsmittel in genügender Menge giebt, statt des Eiweiſses aber Leim verabreicht, sicht nicht entwickeln, u. überhaupt nicht leben können. Das Tier (ein Hund) bekam Nahrungsmittel, welches aus 84 g gewaschener feiner Gelatine, 66 g Fett, 75 g Traubenzucker u. 8 g Salzen bestand. Nach Vollendung der 14tägigen Versuchszeit war allgemeine Schwäche eingetreten, infolge deren das Tier beständig lag, wobei eine Körpergewichtsabnahme von 613 g eingetreten war. Auch ein zweiter Vers. mit etwas abgeänderten Bedingungen ergab das gleiche Resultat. Es unterliegt also keinem Zweifel, daſs Leim das Eiweiſs ebensowenig ersetzen kann, wie Fett oder Kohlehydrate. Auch lehren die Verss. am Tiere u. die Erfahrung am

Menschen, daſs der Leim längere Zeit und in gröſserer Menge überhaupt nicht genossen werden kann, weil sich unüberwindlicher Widerwille, Ekel und heftiges Erbrechen einstellen. Daſs jedoch der genossene Leim resorbiert wird, dies beweist der Kot mit Leim gefütterter Tiere u. die von VOIT nachgewiesene gesteigerte Harnstoffausscheidung beim Genusse von Leim. Was wird also aus dem verzehrten und resorbierten Leim in dem tierischen Organismus?

Um hierüber einen näheren Einblick zu gewinnen, wurde einem Hunde 72 ccm einer 7,2 g Leim enthaltenden 0,5%ig. NaCl-Lsg. in die V. jugularis injiziert. Eine Stunde nach der Injektion wurde das Blut der A. carotis aufgefangen u. auf seinen Leimgehalt untersucht. Das Blut enthielt ebenso wie der gleichzeitig untersuchte Harn Leim. Ein ähnlicher Vers. wurde auch mit einem Kaninchen angestellt und aus diesen Erfahrungen folgt, daſs der Organismus den in das Blut injizierten Leim nicht benutzt, sondern durch die Nieren mit dem Urin ausscheidet. Ganz dieselben Verss. wurden auch mit Glutose und Glutinopepton angestellt und auch diese mit demselben Erfolge. Die in den Kreislauf direkt eingeführten Substanzen konnten eine Stunde nach der Injektion sowohl im Blute als im Harne nachgewiesen werden, während von den in den Darm eingeführten Substanzen weder im Blute, noch im Harne irgend welche Spur nachzuweisen war. Es gelangt also weder der Leim, noch die Glutose u. das Glutinopepton durch die Resorption in die Blutflüssigkeit, direkt in das Blut eingeführt, werden dieselben wenigstens vom Organismus nicht aufgebraucht, sondern durch die Nieren ausgeschieden. Da die Annahme nahe lag, daſs die resorbierten Verdauungsprodd. des Leims bereits in der Leber zerfallen, so entnahm Vf. einem mit Leim reichlich genährten Hunde Blut aus der V. hepatica u. porta, ohne indes darin Leim oder dessen Verdauungsprodd. nachweisen zu können. Die resorbierten Verdauungsprodd. müssen demnach schon während der Resorption oder wenigstens in der Darmwand eine Änderung erleiden, der zufolge sie nicht nachgewiesen werden können. (PAr. **48.** 100—26. 12/12. 90. Klausenburg. Physiol. Laborat.) SACHSSE.

E. Dufourt, *Einfluſs der Alkalien auf das Leberglykogen.* Vf. machte sieben Reihen von Parallelversuchen, sechs mit Hunden, eine mit Meerschweinchen. Die Hunde wurden durch vier Tage völlig hungern gelassen, dann durch 8—15 Tage je zwei mit gleichen Mengen Fleisch ernährt, je ein Tier mit täglichem Zusatze von 2—5 g Na-dicarbonicum, hierauf getötet und in der Leber der vorgebildete und der nach Erhitzen mit HCl gebildete Zucker bestimmt. Mit den entsprechenden Abänderungen wurde bei der Ernährung der Meerschweinchen verfahren. Die folgende Tabelle giebt die Resultate, in derselben bedeutet O. A. ohne Alkali, M. A. mit Alkali, kg Körpergewicht des Tieres in kg, GL. Gewicht der Leber, Z. die Menge des direkt bestimmbaren Zuckers, Gl. Glykogen, GZ. die Menge des Gesamtzuckers (vorgebildeter Zucker u. Zucker aus dem Glykogen entstanden). Sämtliche Angaben in Grammen. % bedeutet, wieviel der Gesamtzucker in % des angegebenen Lebergewichtes ausmacht:

	Hund I		Hund II		Hund III	
	O. A.	M. A.	O. A.	M. A.	O. A.	M. A.
kg	7,55	9,87	8,5	7,0	8,5	8,0
GL.	300	383	215	189	148	190
Z.	1,64	3,06	1,5	2,52	1,35	2,43
Gl.	1,39	5,18	1,5	1,60	0,62	2,28
GZ.	2,88	7,91	2,85	4,30	1,83	4,23
%	0,96	2,06	1,32	2,27	1,23	2,22

	Hund IV		Hund V		Hund VI	
	O. A.	M. A.	O. A.	M. A.	O. A.	M. A.
kg	6,0	6,0	6,8	6,5	9,5	8,2
Gl.	192	229	271	250	230	190
Z.	2,49	3,01	1,62	2,16	2,93	2,56
Gl.	0,15	3,78	0,09	2,33	0,36	1,43
GZ.	2,39	6,49	2,47	4,12	2,99	4,06
%	1,24	2,83	0,91	1,64	1,30	—

Bei allen Tieren (u. auch bei den Meerschweinchen) war nach Alkaligabe der Gehalt an Glykogen vermehrt. (CPh. **4**. 589—90. 20/12. 90.) SACHSSE.

J. Klein, *Ein Beitrag zur Funktion der Leberzellen.* ANTHEN u. KALLMEYER (**90**. I. 174) hatten gefunden, daſs die Leberzellen Hämoglobin bei gleichzeitigem Vorhandensein eines Kohlehydrates (Traubenzucker, Glykogen) zers. unter Bildung eines sich in den Zellen ablagernden, dem Bilirubin sehr nahestehenden Farbstoffes und unter Zunahme des Gehaltes der Zellen an Gallensäuren. Nach Vf. dient das Serumeiweiſs ebenso zur Bildung der Gallensäuren, wie das Hämoglobin. Der Traubenzucker wirkt hierbei energischer als das Glykogen, sowohl was die Schnelligkeit, als die Menge des Zersetzungsprod. anlangt. Dieser Vorgang ist als ein rein chemischer anzusehen, da auch die durch Zerreiben völlig zerstörten Leberzellen eher noch mehr leisteten, als die intakten Zellen. (Diss. Dorpat. 1890; Cm. **28**. 930—31. 20/12. 90.) PROSKAUER.

N. Hoffmann, *Einige Beobachtungen, betreffend die Funktionen der Leber- und Milzzellen.* Vf. hat festgestellt (s. Referat von KLEIN), daſs bei dem Vorgange der Gallenfarbstoff- u. Gallensäurebildung sich Seifen u. Fett indifferent verhalten, jedenfalls die Kohlehydrate (Zucker, Glykogen) weder zu vertreten, noch zu ersetzen vermögen. Von A. SCHWARZ rührt die Beobachtung her, daſs die Leukocyten u. die Milzzellen das Hämoglobin in den ersten 24 Stdn. zerstören, daſs sie dasselbe aber weiterhin wieder aufbauen. Vf. hat geprüft, ob diese Wirk. eine Zellfunktion ist. Es ergab sich, daſs auch zu einem breiartigen Detritus zerquetschte Milzzellen zwar das Hämoglobin zu zerstören vermögen, nicht aber im Stande sind, das zerstörte wieder zu regenerieren u. neu zu bilden. Zum Aufbau des Hämoglobins sind nur die intakten Milzzellen befähigt. (Diss. Dorpat. 1890; Cm. **28**. 931. 20/21. 90.) PROSK.

Walther, *Synthese der Fettsäuren im tierischen Organismus.* Vf. stellte diese Verss. an, um die Ansicht MUNK's über den synthetischen Übergang der Fettsäuren in neutrale Fette im tierischen Organismus zu prüfen. Die erhaltenen Resultate bestätigen diese Ansicht vollkommen. Die Lymphe von Hunden (aus dem Duct. thorac), die mit einem Gemische von Eiweiſs, Stärke u. Fettsäuren gefüttert waren, enthielt sehr wenig Fettsäuren u. verhältnismäſsig viel neutrale Fette. Hingegen enthielt die Lymphe hungernder oder bloſs mit Eiweiſs und Stärke gefütterter Tiere neben geringen Mengen Fettsäuren auch wenig Fette, welche zu einer bedeutenden Höhe anwachsen, nachdem man zu der Nahrung der Tiere Fettsäuren gesetzt hatte, während die Menge der Fettsäuren der Lymphe dadurch fast keine Veränderung erleiden. Man kann also behaupten, daſs fast alles neutrale in der Lymphe gefundene Fett synthetisch aus den Fettsäuren entstehe. Als Ort der Bildung des Fettes aus den Fettsäuren hat man an die Schleimhaut des Magens u. des Darmes zu denken oder an das adenoide Gewebe der Darmzellen im Falle, daſs sich weder im Magen, noch in den Gedärmen neutrale Fette vorfänden. Der Inhalt des Magens u. der Gedärme wurde immer auf den Gehalt an Fetten u. Fettsäuren untersucht, wobei sich herausstellte, daſs die Fettsäuren im Magen keine Veränderungen erlitten. Im Darme fanden sich immer bedeutende Mengen neutraler Fette vor. Wir müssen

somit dem Darme eine neue Funktion zuerkennen. Daselbst werden die Fette nicht nur emulsioniert, gespalten und verseift, sondern auch synthetisch aus Fettsäuren gebildet.

Vf. hebt aufserdem noch folgende Thatsache hervor. In einem der Vers., nachdem der Darminhalt wie gewöhnlich mit A. ausgezogen, der A. verdampft und der Rückstand wieder mit Ä. ausgezogen wurde, fand sich ein Körper vor, der erst über 100° schm. Derselbe enthielt Lecithin, war krystallisierbar, u. die Elementaranalyse bewies, dafs er keiner der bekannten Verbb. der Fettsäuren ähnelte. Vf. schliefst daraus, dafs die Fettsäuren im Darme eine noch nicht genau bekannte chemische Modifikation erleiden, bevor sie in Fette übergehen, u. dafs dieser Übergang in einen gewissen Zusammenhang mit dem Lecithin steht. Letzteres wurde immer im Mageninhalte, sowie im Darme gefunden, seine Menge war aber zu gering, als dafs man das Lecithin als alleinige Quelle des zur Bildung des Fettes aus den Fettsäuren nötigen Glycerins ansehen könnte. (CPh. **4.** 590—91. 20/12. 90.) SACHSSE.

M. Jaffé, *Über das Verhalten des Santonins im tierischen Stoffwechsel.* Aus dem Harne längere Zeit mit 1—2 g Santonin pro Tag gefütterter Kaninchen und Hunde wurde ein gut krystallisierendes Derivat zu 1—10% der verfütterten Substanz gewonnen. Die alkoh. Harnextrakte wurden eingedampft, der Rückstand mit W. u. verd. H_2SO_4 aufgenommen u. mit reichlichen Mengen Ä. wiederholt geschüttelt. Das in Tafeln, Blättchen oder Nadeln krystallisierende *Santogenin* ist in A., Ä. u. Chlf. aufserordentlich wl., ebenso in sd. W., ll. in h. Alkalien, schm. bei 280° u. besitzt starke Linksdrehung. Alkoh. Kali wird schwach gelb gefärbt. Seine Zus. ist $C_{30}H_{36}O_9$. In h. verd. Natronlauge aufgel., mit verd. H_2SO_4 angesäuert, erhält man eine ätherlösliche, unbeständige Säure, die *Santogeninsäure*; von ihren Salzen konnte keins krystallinisch erhalten werden. Dem amorphen Bariumsalz kommt wahrscheinlich die Zus. $C_{30}H_{38}O_{11}Ba$ zu, danach scheint es sich um eine zweibasische Säure $C_{30}H_{40}O_{11}$ zu handeln, welche durch Aufnahme von $2H_2O$ aus dem Santogenin hervorgeht. Verd. HNO_3 spaltet bei ca. 100° C. das Santogenin in Oxalsäure und Blausäure, Natriumamalgam liefert ein Reduktionsprod., welches sich in konz. H_2SO_4 mit intensiv kirschroter Farbe l. und wahrscheinlich die Zus. $C_{30}H_{40}O_8$ besitzt. Die Bestimmung des Molekulargewichtes nach RAOULT's Methode macht es weiter wahrscheinlich, dafs das Santogenin eine molekulare Verb. von Mono- u. Dioxysantonin, $C_{15}H_{18}O_4 + C_{15}H_{18}O_5$ vorstellt, und dafs die Santogeninsäure dann auch keine einheitliche Verb. ist. — Läfst man Natriumamalgam auf Santonin in alkal. Lsg. einwirken, so entsteht eine dem Reduktionsprod. des Santogenins sehr ähnliche Subst., welche rechtsdrehend u. wahrscheinlich *Dihydrosantoninsäure*, $C_{15}H_{22}O_4$ ist. (Z. klin. Med. **17.** Heft 3 u. 4; Cm. **28.** 931—32.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

Alb. Link u. **A. Voswinkel**, *Über Sublimatverbandstoffe.* II. Vff. hatten vor kurzem (**90.** I. 972) mitgeteilt, dafs das $HgCl_2$ beim Erhitzen mit Holzgummi haltiger Watte $HgCl_2$-Xyloseverbb. liefert, u. zwar lediglich durch Einw. von $HgCl_2$ auf das Holzgummi (Xylose). Ferner ergab sich aus den Verss., dafs bei der Einw. von $HgCl_2$ auf Watte in der Hitze eine sehr bedeutende Reduktion des $HgCl_2$ eintrat. Vff. untersuchten zunächst, ob auch bei *gewöhnlicher Temperatur* organische $HgCl_2$-Verbb. entstehen, u. stellten zu diesem Zwecke Verss. in gröfserem Mafsstabe an. Nach 20 Tagen war der Hg-Cl_2-Gehalt der Sublimatlsg. um 11,2%, nach 40 Tagen um 16,8% vermindert. Die von der Watte abgeprefste Fl. ergab beim Einengen zur Krystallisation neben Hg_2Cl_2 Krystalle einer 97% $HgCl_2$ enthaltenden Verb., in der Xylose nicht, wohl aber organ. Substanz nachzuweisen war. Die mit der Mutterlauge

eingedampfte M. dagegen gab schwache Xylosereaktion. Aus den ersteren Krystallen wurde nach Entfernung des $HgCl_2$ ein sauerer, in W. l., in A. unl., nicht näher charakterisierter Sirup gewonnen. *Schwedisches Filtrierpapier* lieferte beim Erhitzen mit $HgCl_2$-Lsg. nur geringe Reduktion; ebenso reduzierten die mittels NaOH-Lsg. vom Holzgummi befreiten entfetteten Verbandstoffe in der Siedehitze eine dünne, wss. $HgCl_2$-Lsg., anfänglich nur wenig, bei weiterem Erhitzen aber überhaupt nicht mehr. Die Cellulose als solche reduziert folglich $HgCl_2$ nicht, u. hinreichend gereinigte Cellulose kann daher dauernd haltbare Sublimatverbandstoffe liefern. Der $HgCl_2$-Gehalt mit NaOH-Lsg. gereinigter Watte verminderte sich in 50 Tagen nur um 6%, der ungereinigter um 27%. Bei Anwendung mechanischer Hilfsmittel kann der Reinigungsprozeſs noch vervollkommnet werden. Bei Verss. mit reinem Holzgummi, nach WHEELER u. TOLLENS dargestellt, zeigte es sich, daſs die Stärke der Lsgg. auf die Art der Umsetzung des Holzgummis von groſsem Einflusse ist. 5 g reduzierten von 10 g $HgCl_2$ in 285 ccm W. 2,8 g $HgCl_2$; Xylose war nicht gebildet worden. Die *Bestimmung des Holzgummigehaltes* in entfetteten Verbandstoffen ergab für Watte 0,15, für Mull 0,14, für Cambric 0,13, in nicht entfetteter Watte 0,95%. Der gröſste Teil des Holzgummis wird demnach bei der Entfettung und Bleiche entfernt. Nach den Angaben von Gebr. KOCH in Münster i. W. wird die Baumwolle behufs Entfettung in einer $^1/_2$—1%igen NaOH-Lsg. (nicht, wie LÜBBERT u. SCHNEIDER angaben, mit 4%ig. NaOH-Lsg.) 10—12 Stdn. gekocht, bei Anwendung von $2^1/_2$—3 Atm. Druck nur 2 Stdn. lang. Zur Beseitigung des knirschenden Griffes passiert man die Baumwolle durch ein Seifen- u. darauffolgendes Säurebad, wodurch dieselbe fettsäurehaltig wird. Die Vff. fanden 0,332% Fettsäure in einer Watte. Fettsäuren zwar reduzieren $HgCl_2$ kaum merklich, dennoch ziehen Vff. fettsäurefreie Watte für Verbandstoffe vor. Weitere Verss. der Vff. erstreckten sich auf die Einw. von *Glycerin u. wasserdichtem Verbandstoff* (als Umhüllung) auf den Rückgang des $HgCl_2$ in der Sublimatwatte. Nach 50 Tagen zeigte sich bei Imprägnierung mit 0,5 $HgCl_2$-Lsg., zum Teil mit einer Lsg. aus 5 g $HgCl_2$, 895 g A. u. 100 g Glycerin folgender Rückgang an $HgCl_2$: 1. Mit alkohol. Lsg. imprägnierte Watte, Hülle von Filtrierpapier 6,3%; 2. Hülle von wasserdichtem Verbandstoff 14,7%; 3. mit glycerinhaltiger Lsg. imprägnierte Watte, Hülle von Filtrierpapier 25,0%; 4. Hülle von wasserdichtem Verbandstoff 31,2% Gesamtrückgang an $HgCl_2$. Bei 1. hörte der Rückgang schon nach 30 Tagen auf. Wasserdichte Verbandstoffe sind demnach als Umhüllungen, wie schon von anderer Seite bewiesen, zu beanstanden. Glycerin begünstigt ebenfalls den Rückgang des $HgCl_2$, u. die Vff. schlagen vor, Glycerin durch LiCl zu ersetzen, daſs den Rückgang ganz erheblich hemmt, in A. ll. ist u. sich billiger stellt, da für 1 kg Verbandmaterial nur 5—10 g LiCl nötig sind.

Da wss. Fl. die Einw. des Holzgummis auf das $HgCl_2$ begünstigt, schlagen Vff. rein alkoh. Imprägnierungsflüssigkeiten vor, zumal auch die Imprägnierung durch das schnellere Verdunsten der letzteren gleichmäſsiger ausfällt.

Die *Bestimmung von* $HgCl_2$ in Verbandstoffen führen Vff. wie folgt aus: 20 g Verbandstoff läſst man mit 300 ccm W. in einem Glase unter mehrfachem Umschütteln stehen, worauf ein aliquoter Teil abfiltriert wird (zu zwei Analysen je 100 ccm.) Das Filtrat wird mit etwas HCl u. 100 ccm Chlorwasser versetzt, das freie Cl durch Erwärmen verjagt, H_2S eingeleitet, der Nd. filtriert u. HgS nach der Methode von DENNER im Stöpselgläschen mit etwas CS_2 u. einer bestimmten Menge Zehntelnormal-J-Lsg. versetzt u. mit Zehntelnormal-Thiosulfat zurücktitriert.

Die *Prüfung auf Holzgummi* geschieht wie folgt: 50 g Verbandstoff werden mit 300 g 5%ig. NaOH-Lsg. übergossen, 48 Stdn. bei Seite gestellt, hierauf 150 bis 200 g unter leichtem Pressen abgegossen u. nach dem Absetzen u. Abgieſsen mit dem gleichen Volum A. versetzt. Holzgummi scheidet sich erst als Trübung, nach längerem Stehen als Nd. ab. Oder man kocht 20 g Verbandstoff mit 300 g 0,2% ig.

$HgCl_2$-Lsg. unter Ersatz des verdampfenden W. mehrere Stunden u. prüft, ob der $HgCl_2$-Gehalt zurückgegangen ist.

Als praktische Schlufsfolgerungen ihrer Verss. heben Vff. hervor: 1. Zur Darst. haltbarer Sublimatverbandstoffe darf nur ein von Holzgummi u. auch von Fettsäuren freier Verbandstoff Verwendung finden. 2. Die Imprägnierungsflüssigkeit darf kein Glycerin enthalten, sondern an Stelle desselben wird das doppelte Gewicht von $HgCl_2$ an LiCl zugesetzt. 3. Zur Umhüllung der zur Aufbewahrung bestimmten Sublimatverbandstoffe dürfen nur solche Stoffe verwendet werden, die an sich nicht in erheblichem Mafse reduzierend auf $HgCl_2$ wirken. Eine vollständige Konservierung des $HgCl_2$ scheint nicht möglich zu sein. (PCH. **31.** 675—87. 13/11. [9.] 90. Berlin.)

HEFELMANN.

W. R. Dunstan u. **O. F. C. Bloch**, *Untersuchung der Bestandteile der käuflichen Salicylsäure.* JOHN WILLIAMS wies 1878 zuerst die Ggw. einer fremden Säure (PTr. [3.] **8.** 786) in der nach KOLBE's Patent dargestellten käuflichen Salicylsäure nach, u. zwar in einer Menge von 15—20%. Das Ca-Salz der fremden Säure, von ihm Kresylsalicylsäure genannt, erwies sich als leichter l. als Ca-Salicylat. Acht Jahre später isolierte er noch eine zweite fremde Säure aus Handelssalicylsäure, welche sich als eine o-Kresotinsäure herausstellte. Beide fremde Säuren hat WILLIAMS nicht näher untersucht. Die Vff. haben die Originalpräparate von WILLIAMS eingehend studiert u. die Konstitution der beiden Verbb. aufgeklärt. Die erste Säure ergab sich durch ihr physikalisches Verhalten u. die Zus. ihrer Salze, F. 163°, als *β-Kresotinsäure* (o-Homosalicylsäure), $C_6H_3\left\{\begin{array}{ll}CO_2H & (1)\\ OH & (2)\\ CH_3 & (3)\end{array}\right.$, u. ihre Ggw. in der Salicylsäure erklärt sich aus der Verunreinigung des rohen Phenols durch o-Kresol. Die Säure gleicht der Salicylsäure in physikalischen u. chemischen Eigenschaften, auch in ihren Salzen. CHARTERIS hat die toxische Wirk. dieser Säure nachgewiesen, worüber im nächstfolgenden Referat nähere Angaben folgen. Die zweite WILLIAMS'sche Säure war nicht völlig rein, wurde aber aus dem Pb- u. Na-Salze durch Umkrystallisieren rein erhalten, F. 174,5°, u. ergab sich als *γ-Kresotinsäure* (m-Homosalicylsäure), $C_6H_3\left\{\begin{array}{ll}CO_2H & (1)\\ OH & (2)\\ CH_3 & (4)\end{array}\right.$. Nach CHARTERIS äufsert die Säure keinerlei toxische Wirk., ist in allen Stücken der Salicylsäure ungemein ähnlich. Die Revision des F. der reinen Salicylsäure, welcher von verschiedenen Forschern zwischen 155 u. 159° liegend angegeben wurde, ergab die Zahl 156,75°, übereinstimmend mit B. FISCHER (**89.** II. 198), welcher 156,8° angab. Sodann untersuchten die Vff. eine Handelssalicylsäure vom F. 154,5° auf fremde Säuren, welche letzteren durch fraktionierte Krystallisation der Ca-Salze abgeschieden werden sollten. *β-* u. *γ*-Kresotinsäuren wurden nicht aufgefunden, wohl aber *α-Kresotinsäure* (p-Homosalicylsäure), $C_6H_3\left\{\begin{array}{ll}CO_2H & (1)\\ OH & (2)\\ CH_3 & (5)\end{array}\right.$, F. 151°, welche nach CHARTERIS unverkennbar giftig auf Tiere wirkt. Derzeit scheint die Handelssalicylsäure lediglich durch *α*-Kresotinsäure verunreinigt zu sein. Schliefslich bemühten sich die Vff., ein einfaches Verfahren zur Darst. reiner Salicylsäure aus der käuflichen Säure aufzufinden. Die Trennung mittels der Ag-Salze gelang vortrefflich, wurde jedoch des Kostenpunktes halber nicht weiter verfolgt, fraktionierte Fällung von Na-Salicylatlsg. mit Pb-Acetat lieferte anfangs ca. 60% reine Säure, später 75%. Als das geeignetste Verfahren stellte sich folgendes heraus, das sich auf die gröfsere Löslichkeit des *α*-kresotinsauren Pb in verd. A. gründet: 100 g Salicylsäure wurden mit 97 g $PbCO_3$ u. 700 ccm W. gemischt, die Mischung $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade unter Umrühren erwärmt u. nach beendeter Rk. mit 800 ccm Methylalkohol versetzt. Die Fl. wurde gekocht u. vom gebildeten basischen Salze

abfiltriert. Das Filtrat krystallisierte beim Erkalten aus u. lieferte eine erste Fraktion, von welcher abfiltriert wurde. Das eingeengte Filtrat lieferte eine zweite Fraktion, die eine Säure von demselben F. gab wie die erste, 156.75°. Die dritte Fraktion vom F. 154,1° war unrein, die vierte, etwa 6% reine α-Kresotinsäure, F. 151,3°. Ausbeute 76% an reiner Salicylsäure. Um die Bild. grofser Mengen basischer Salze zu vermeiden, giebt man zur h. wss. Fl. auf 100 g Salicylsäure ca. 3—4 g starke Essigsäure, sobald die Reaktion zwischen Pb CO_3 u. Salicylsäure vorüber ist, u. erhitzt noch kurze Zeit. Aus demselben Grunde fügt man, falls man die erste Fraktion des Pb-Salzes aus verd. A. umkrystallisieren mufs, Essigsäure zu der Fl. In einer einzigen Operation erhielten die Vff. auf diese Weise 80% reine Salicylsäure aus einer Handelssäure, F. 153,75°. (PTr. [3.] **1065**. 429—36. [12/11*. 90.] London. Lab. d. Brit. Pharm.-Ges.) HEFELMANN.

M. Charteris, *Physiologische Wirkung der Bestandteile der käuflichen Salicylsäure.* Auf die nachteilige Wirk. gröfserer Dosen käuflicher Salicylsäure hat namentlich LATHAM hingewiesen, u. klinische Erfahrungen haben LATHAM's Beobachtung bestätigt. Vf. u. MAC LENNAN fanden, dafs 0,65 g käufliche Salicylsäure u. 1,2 g käufliches Na-Salicylat ein Kaninchen von ca. 1 kg Gewicht töteten, während gleiche Mengen der natürlichen Säure u. deren Na-Salz keinerlei schädliche Wirk. äufserten. Vf. stellte darauf mit einer von HENDERSON gereinigten u. einer garantiert reinen Salicylsäure, aus Berlin bezogen, Verss. an u. fand dieselben giftigen Eigenschaften wie bei der käufl. Säure. Verss. mit den von WILLIAMS u. DUNSTAN (vergl. vor. Ref.) aus der käuflichen Salicylsäure isolierten fremden Säuren u. mit der völlig reinen synthetischen Salicylsäure brachten erst Aufklärung. β- u. α-Kresotinsäure zeigten zwar schwache, aber deutlich giftige Wirk. u. riefen Prostation u. Paralyse zuerst bei den hinteren Extremitäten hervor, die sich stufenweise über den ganzen Körper fortpflanzten. Die letale Dosis pro 373 g Kaninchen beträgt 0,65 g. γ-Kresotinsäure erwies sich als unschädlich. Vf. verlangt, dafs die synthetische Salicylsäure, abgesehen von dem richtigen F. 157°, auch hinsichtlich der Krystallform mit der natürlichen Salicylsäure vollkommen übereinstimme, u. dafs dieselbe entweder aus Phenol vom F. 42° oder aus rohem Phenol dargestellt, dann aber sorgfältig gereinigt werde. Für die kritische Pharmakopöe schlägt Vf. folgende Fassung der Artikel Acid. salic. purific. u. Sodii salicylas purificata vor. 1. Acid. salicyl. purific. Eigenschaften: Weifse, getrennte, grofse, prismatische Krystalle, geruchlos, von anfangs süfslichem, später sauerem Geschmacke. L. in ca. 500 Tln. k. W. u. 15 Tln. sd. W.; ll. in h. Chlf., l. in A. u. Ä. F. ca. 157°. Dosis: 0,65—1,95 g. 2. Sodii salicylas purificata. Erhalten durch Einw. von gereinigter Salicylsäure auf Na_2CO_3. Eigenschaften: Wohl definierte weifse, geruchlose, krystallinische Schuppen von süfslich-salzigem Geschmack; l. in $^1/_{10}$ Tl. W. oder in 6 Tln. rektifiziertem Weingeiste. Dosis 0,65—1,95 g. (PTr. [3.] **1065**. 436—37. Glasgow. Univ.) HEFELMANN.

Alexander Jürgens, *Über die Schreiner'sche Base (Spermin).* Vf. hat die SCHREINER'sche Base, die von LADENBURG u. ABEL zuerst Spermin genannt wurde (**88**. 465), aus Hoden und Prostata vom Stiere nach dem Verf. von SCHREINER (A. **194**. 68) dargestellt, um dessen Angaben mit Rücksicht auf das PÖHL'sche Spermin einer Nachprüfung zu unterziehen. PÖHL's Darst. weicht nur insofern von der SCHREINER's ab, als ersterer die Rohbase zuvor mit absol. A. behandelt. Die weitere Reinigung, bezw. Isolierung der Base wird durch Tierkohle und angeblich durch Überführen in das Phosphat bewirkt, aus welchem dann die Base durch $Ba(OH)_2$ in Freiheit gesetzt, darauf mit HCl neutralisiert und als Hydrochlorat in krystallinischer Form erhalten wird. Das salzsaure Spermin brachte PÖHL in 1 u. 2%iger sterilisierter Lösung in den Handel. PÖHL bestätigte sämtliche Angaben SCHREINER's über das Spermin, während FRENKEL behauptete, dafs die PÖHL'schen

Präparate weder eine konstante Zus. zeigen — vier Präparate lieferten 35,07 bis 66,39% Asche, eines enthielt Ba, alle Pepton, trübten sich an der Luft und wiesen dann Bakterien auf —, noch auf die Zus. der SCHREINER'schen Base $C_2H_5N.HCl$ stimmen. Da die zwischen PÖHL u. FRENKEL entstandene heftige Polemik die Frage nach der Identität des PÖHL'schen Präparates mit der SCHREINER'schen Base nicht gel. hat, so hat Vf. die SCHREINER'schen Angaben nachgeprüft u. darauf die PÖHL'schen Präparate unters. Aus Hoden u. Prostata vom Stier isolierte Vf. ca. 0,0003% SCHREINER'sche Base u. konnte die Angaben des Entdeckers vollauf bestätigen. Das Auftreten des Spermageruches nach Zusatz vom Mg zum $AuCl_3$-Doppelsalz hat nach dem Vf. nur negativen Wert, weil die Mutterlaugen von der Darst. des Phosphates, welche selbst nach längerer Zeit kein Phosphat mehr abschieden u. nur amorphe Au-Ndd. lieferten, unter gleichen Umständen denselben Geruch geben. Das beim Behandeln mit Mg entstehende Derivat des an u. für sich geruchlosen Spermins liefert noch eine zweite in den Testikeln vorkommende Substanz, u. dasselbe mufs im frischen Sperma schon präformiert vorliegen. Die Prüfung der PÖHL'schen Präparate aus den Monaten Mai, Juni, Juli u. August auf Spermin ergaben einen durch aus negativen Befund. Ammoniumphosphat u. NH_3 lieferten keinerlei krystallinische Ndd., $AuCl_3$ liefs einen amorphen Nd. fallen, $PtCl_4$ gab keine prismatischen, sondern tesserale Krystalle. Der bei Behandlung mit Mg auftretende Spermageruch ist aus den oben erwähnten Gründen als beweiskräftig zu gunsten der Identität mit Spermin nicht anzusehen. Auf Trockensubstanz berechnet, fand Vf. in einem Julipräparat 54% Asche mit 43% NaCl, in einem Augustpräparat 59,35% Asche mit 56,8% NaCl; der Trockenrückstand betrug bei beiden „2%igen" Lsgg. 2,2, bezw. 2,1%, so dafs auf das vermeintliche Spermin noch nicht ganz 1% kommen. Die Biuretreakion auf Pepton fiel positiv aus. Nach allem ist ein objektiver Beweis für die Ggw. von Spermin in den PÖHL'schen Präparaten nicht erbracht worden. — Zum Schlusse wendet sich Vf. gegen die Bezeichnung „synthetisches Spermin" für die von LADENBURG und ABEL dargestellte Base. Diäthylendiimin, welche neben vielen Analogien — Zus., Au- u. Pt-Salz —, aber wieder weitgehende Unterschiede aufweist, z. B. kein wl. Phosphat von der charakteristischen Krystallform u. beim Behandeln des Au-Doppelsalzes keinen Spermageruch liefert. Nach KOBERT ist dieses Prod. übrigens auf Frösche u. Katzen völlig unwirksam, wenn man von den Verhältnissen der quantitativ nicht mefsbaren geschlechtlichen Erregung absieht. (PRu. **29**. 726—32.)

HEFELMANN.

Mineralogische und geologische Chemie.

Daubrée, *Experimente über die mechanischen Wirkungen, welche Gase mit hohem Drucke und rapider Bewegung auf Gesteine ausüben.* Veranlassung zu diesen Experimenten waren die Unterss. des Vfs. über die Entstehung der Diamanten führenden Ablagerungen Südafrikas, welche es ihm wünschenswert erscheinen liefsen, früher ausgeführte Experimente weiter zu verfolgen u. die durchbohrenden Wirkungen der Gasexplosionen mit den Schlotbildungen der Diamantenablagerungen Südafrikas in Beziehung zu bringen. Der Habitus der letzteren ist überaus charakteristisch. Die regelrecht bergmännischen Anlagen in denselben haben uns gegenwärtig eine exakte Vorstellung über Form, Gröfse, Ausdehnung u. sonstige Beschaffenheit der Behälter der Diamanten führenden Breccien verschafft. Dieselben füllen sehr tiefe, vertikale, cylindrische, doch allmählich mit der Tiefe sich verengende Kanäle aus, welche die unterliegenden u. anliegenden Gesteine durchsetzen, wie die mit Locheisen durch Papierlagen geschlagenen Öffnungen. Der Durchschnitt ist kreisförmig bis elliptisch u. schwankt im Durchmesser gewöhnlich zwischen 150—300 m, kann aber zu 20 m ab- u. 450 m ansteigen. Oberflächlich machen sich die Schlote meist durch eine

flache Terrainerhöhung bemerklich; die Wände sind merkwürdigerweise geglättet u. mit feinen, von unten nach oben laufenden, unter sich parallelen Riefen versehen; die den Schlot begrenzenden Schichten haben sonst keine Veränderung als gelegentliche Aufbiegungen erfahren. Die Füllmasse ist bekanntlich eine vorwiegend aus Magnesiasilikaten bestehende Gesteinsbreccie, das Muttergestein der Diamanten. Die überaus charakteristische Beschaffenheit der Schlotwände, ihr vertikales Hinabgehen u. ihre lineare, anscheinend einer großen Spalte folgende Anordnung längs einer etwa 200 km. langen Linie machen es im hohen Grade wahrscheinlich, die Bildung dieser Schlote mit außerordentlich heftigen Gasexplosionen in Verbindung zu bringen.

Die vom Vf. zur Illustration dieser Vorgänge ausgeführten Experimente beanspruchen ein hohes wissenschaftliches Interesse. Dieselben wurden in den staatlichen Pulverfabrihen u. unter Assistenz von Vieille ausgeführt. Als Instrument dient der manometrische Pulverprüfer, welcher aus einem sehr starken Stahlcylinder von 64 mm innerer Weite u. 100 mm Länge besteht, oben u. unten durch zwei Stahlbolzen verschliefsbar ist. Der eine der Bolzen ist zur Entzündung des Explosivstoffes mit einem Platindrahte durchzogen, der andere, sonst mit Manometervorrichtung verbunden, ist für vorliegenden Zweck mit einem Raum zur Aufnahme der Gesteinsproben versehen, welcher durch eine 10 mm grofse Öffnung mit dem Cylinderraum in Verbindung steht, um den Gasen den Austritt aus demselben zu gestatten. Die Gesteinsprobe ist in Cylinder geschnitten, mit verschieden gearteten Durchgangskanälen für die Gase versehen u. in geeigneter Weise in dem Bolzenraume verfestigt. Der angewandte Explosivstoff war bald Schiefsbaumwolle, bald Dynamitgummi; der durch die Ladung erzielte Atmosphärendruck schwankte zwischen 1100 bis 1700 Atmosphären, die Dauer der Explosion betrug für Schiefsbaumwolle 0.00003, für Dynamit 0,0003 Sekunde. Die Experimente erstreckten sich auf Grobkalk, verkieselten Kalk, Alabaster, Dachschiefer, Granit der Bretagne, der in Paris zu Trottoirplatten dient, sodann, des Vergleichs wegen, auf gebrannten feuerfesten Thon, Porzellan, Glas, Bergkrystall, Stahl u. Gufseisen. — Erste Versuchsreihe; der Durchgang der Gase durch das Versuchsobjekt erfolgte in einer oder mehreren schmalen Spalten. *Thonschiefer;* die Zerreifsungsebenen folgen der Schieferung; es entstehen den Verwerfungen ähnliche Verschiebungen. Glas zerberstet, Kalk und Granit werden zerpulvert; durch den Druck erfolgt eine Art Wiedervereinigung der Fragmente, die Vf. mit der Regelation des Eises unter Druck vergleicht. Aufserdem ruft das abgerissene Pulver eigentümliche Erosionserscheinungen hervor, die man besonders an den ganz rauh gewordenen Flächen des durchschnittenen und polierten Granitcylinders beobachtet. Sehr schöne Durchbohrungen zeigten die Grobkalkcylinder, welche der Länge nach durchschnitten waren. Am Ende des Cylinders war eine trichterförmig sich vertiefende, 13 m lange u. 6 mm breite Öffnung ausgerissen; auf der glatten Fläche des durchschnittenen Granitcylinders eine zickzackförmig verlaufende Rinne entstanden. In einem anderen Falle wurde die 1—2 mm starke axiale Durchbohrung des Granitcylinders auf 11 mm erweitert, wobei aufserdem im Kanale sich noch tiefere Aushöhlungen gebildet hatten. Im letzteren Falle betrug der Gasdruck 2000 Atmosphären. Endlich beobachtet man, was die nähere Oberflächenbeschaffenheit der aufgerissenen Flächen betrifft, meist sehr feine Streifen, die bald geradlinig parallel verlaufen, bald fächerartig auseinandergehend oder mit schwacher Kurve gebogen sind. Daubrée glaubt, dafs vorstehende Experimente den Beweis liefern, dafs auch die eingangs beschriebenen cylindrischen Einsenkungen, welche in Südafrika mit den die Diamanten führenden Gesteinsbreccien erfüllt sind, auf die Wirkungen heftiger, längs einer Spalte sich vollziehender Gasexplosionen hervorgerufen wurden. (Cr. **111**. 767—72. [24/11.* 90.].) Sauer.

J. Gränzer, *Das orthoklasähnliche Drusenmineral und der Leucittephrit vom Eulenberge bei Leitmeritz.* Das betreffende Mineral, zusammen mit Calcit u. Phi-

lippeit vorkommend, hatte schon die Aufmerksamkeit von V. v. ZEPHAROVICH erregt, der es auf Grund seiner Unters. zu Orthoklas zu stellen geneigt war. Die nur millim. gr. Kryställchen sind nicht einheitlich entwickelt, setzen sich meist aus zahlreichen Subindividuen zusammen u. gestatten daher, auch in den scheinbar einheitlichsten Krystallen, keine genauen Messungen; doch zeigen die von Prisma, Quer- u. Endfläche u. Hemiorthodoma begrenzten Kryställchen z. T. ganz gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Winkeln am Orthoklas. Auch die Zus. ist, wie zwei von verschiedenen Chemikern, 1. von A. ORTMANN, 2. von F. REINITZER, ausgeführten Analysen beweisen, eine recht auffallend orthoklastische:

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
1.	65,11	18,72	0,38	0,31	12,87	1,26	0,499
2.	63,64	19,46	0,16	—	15,0	1,84	0,45

D = 2,580, bez. 2,568 (beim Orthoklas 2,56—2,6).

H 6 (beim Orthoklas 6). Die optischen Erscheinungen stehen denjenigen eines Sanidins nahe. Trotzdem glaubt der Vf., u. zwar auf Grund gewisser Abweichungen in den Winkelverhältnissen u. der geringen Menge Wasser, welche er als zum Silikat gehörig betrachtet, das Mineral nicht zu den Feldspäten, und trotz seiner grofsen Ähnlichkeit mit Orthoklas, trotz des Mangels an Krystallwasser, seiner Härte u. Unzerstörbarkeit durch Salzsäure in die Nähe der Zeolithe stellen zu sollen. — Uns will es scheinen, dafs v. ZEPHAROVICH Recht hatte, es zum Orthoklas zu stellen. — Das umgebende Gestein ist ein gewöhnlicher Leucittephrit. (Tsch. **11.** 277—94.) SAUER.

A. Pelikan, *Natürliche Ätzung an Topaskrystallen von San Luis Potosi in Mexiko.* Die natürlichen Ätzfiguren zeigen eine vollständige Übereinstimmung mit den von BAUMHAUER durch schmelzendes Ätzkali erhaltenen, während sie von jenen von LASPEYRES durch saures schwefelsaures Kali hervorgerufenen vollständig verschieden sind. Die Ätzflächen sind am zahlreichsten auf der Pyramide (111). Die Erscheinung der Prärosion (Abtragung der Kanten) lehrt, dafs sich vorzugsweise an denjenigen Kanten, welche in Ätzzonen gelegen sind, äufserst schmale Flächen mit ziemlicher Schärfe ausbilden. (Tsch. **11.** 331—48.) SAUER.

F. Becke, *Ätzversuche am Fluorit.* Als Untersuchungsmaterial dienten: farblose Würfel vom Calvarienberge bei Bozen; blafsweingelbe Würfel von Freiberg (von Bleiglanz begleitet); Würfel von Cornwall; blafsrötliche, blau fluoreszierende Würfel von Cumberland; als Ätzmittel dienten: Salzsäure (von verschiedener Konzentration u. Temperatur), Schwefelsäure; Lsg. von Natriumcarbonat, Kalium-Natriumcarbonat u. Ätznatron. Die Säuren wirkten immer in gleicher Weise, wie sich auch schon bei Ätzverss. an anderen Mineralien ergeben hat. Die Resultate sind folgende: Beim Fluorit sind für Ätzung in Säure Hauptätzzonen: Ikositetraëder u. Triakisoktaëderzonen, primäre Ätzflächen, Würfel und Oktaëder; in der Zone des Tetrakishexaëders und Hexakisoktaëders erscheinen Ätzhügel. Für Ätzung in alkalischen Lsgg. sind Hauptätzzonen Tetrakishexaëder und -oktaëder. Die Ätzfelder liegen über der Zone der Ikositetraëder.

Zu unterscheiden sind: tiefe Ätzgruben, durch die Hauptätzzonen ihrer Lage u. Gestalt nach bestimmt und Ätzfiguren, die von Vicinalflächen der geätzten Fläche gebildet sind. Fluorite mit optischen Anomalien zeigen auch anormale Ätzfiguren. Die *Lösungsgeschwindigkeit des Fluorits variiert mit der Richtung* und läfst sich darstellen durch eine stetig gekrümmte Oberfläche, deren Radii vectores der Lösungsgeschwindigkeit einer normal zum Radius vector geschnittenen Platte proportional sind. Die Lösungsoberfläche liegt so, dafs Minima den primären Richtungen Würfel, Oktaëder, Rhombendodekaëder entsprechen, während in den zwischen diesen Nor-

malen eingeschlossenen Zonen *p* ein Zwischenmaximum liegt. Zwischen der Lösungsoberfläche und den Ätzfiguren besteht ein inniger Zusammenhang, Flächen mit kleinem Minimum tragen die schärfsten Ätzgrübchen; auf Flächen, die dem gröſsten Zwischenmaximum entsprechen, treten Ätzhügel auf. Die Ätzzonen entsprechen den Zonen mit kleinerem Zwischenmaximum. Es ist ein Zusammenhang anzunehmen, zwischen der Form der Lösungsoberfläche u. der vorherrschenden Krystallform. Der wachsende Krystall umgiebt sich mit Flächen kleinster Lösungsgeschwindigkeit. Dies sind aber nach der Form der Lösungsoberfläche stets primäre Flächen. Je nach der Art des Lösungsmittels wird die eine oder andere Primärform das kleinste Minimum der Lösungsgeschwindigkeit besitzen und sich vorherrschend ausbilden. Da die Oktaëderfläche bei jeder Art der Ätzung zu den primären Ätzflächen gehört und ein Minimum der Lösungsgeschwindigkeit darstellt, so ist wohl anzunehmen, daſs die Molekularstruktur des Fluorits durch das oktaëdrische Raumgitter von Bravais als erster Annäherung dargestellt wird. Der Fluorit stellt einen neuen Typus der Ätzbarkeit dar, der sich von den bisher untersuchten tesseralen Mineralien dadurch unterscheidet, daſs die Ätzfelder keine primäre Fläche einschlieſsen. (Tsch. **11.** 347 bis 437.) SAUER.

L. Michel, *Über ein neues Vorkommen von Cölestin.* Die Krystalle, welche sich in Geoden eines dem Portland angehörigen u. von Thonen mit Eisenkies und Gips überlagerten mergeligen Kalkes zu Brousseval bei Vassy, Depart. Haute-Marne vorfinden, sind in dreierlei Typen entwickelt: 1. Farblos oder lichtblau, 3—4 zu 1 cm groſs, nach der Brachydiagonale gestreckt, von 011.102.133 allein oder vorwaltend begrenzt; 2. farblos oder milchigweiſs, 2—3 cm lang, vorwiegend von 001 u. 011 gebildet, ebenfalls nach der Brachydiagonale gestreckt; 3. durchsichtig u. farblos, 001.102.111 mit stark vorwiegender Basis. (BMfr. **13.** 319—21. 12/12. [13/11.*] 90. Paris.) NIES.

Ch. L. Frossard, *Fundstellen des Dipyr in den französischen Pyrenäen.* Für diese pyrenäische Varietät des Skapoliths werden im ganzen 36 verschiedene Fundorte in dem genannten Gebirge angegeben. (BMfr. **13.** 321—23. 12/12. [13/11.*] 90. Paris.) NIES.

J. F. Williams, *Eudialyt und Eukolit von Magnet Cove, Arkansas. Mit drei Holzschnitten.* 1. *Eudialyt.* Von dem genannten Orte hatten HIDDEN u. MACKINTOSH (**90.** I. 283) das Mineral in rosenroten Knollen beschrieben; jetzt sind 3—18 mm groſse Krystalle in zweierlei Typen, solche mit vorwaltendem 0R u. durch R wesentlich bestimmte vorgekommen. Das aus den Winkelmessungen berechnete Axenverhältnis [1 : 2,1174] weicht nicht unwesentlich von den bisher gefundenen [1 : 2,1129 u. 1 : 2,1117] ab, ob damit auch eine chemische Verschiedenheit gegenüber dem grönländischen Eudialyt verbunden ist, wird HIDDEN's Analyse, deren Veröffentlichung noch aussteht, lehren. Ohne die an anderem Eudialyt deutliche Spaltbarkeit nach 0R, R u. $^1/_4$R zu besitzen, ist das Mineral nach allen Richtungen von Rissen durchzogen; die optische Unters. ergab positive Doppelbrechung u. D^{15}. 2,804—2,833.

2. *Eukolit.* Unter Annahme der von BRÖGGER (**90.** II. 459) eingeführten Unterscheidung des Eukolits als eines im übrigen mit Eudialyt übereinstimmenden, aber mit negativer Doppelbrechung versehenen Minerales stellen sich gelblichbraune Krystalle von dem genannten Fundorte als Eukolit heraus. Die Krystallformen sind mit denen des Eudialyts mit vorherrschender Basis nahe verwandt; die Spaltbarkeit nach 0R ist deutlicher, als bei jenem Minerale. Die geringeren Werte für D. [2,6244—2,6630], Härte u. Durchsichtigkeit legen den Gedanken nahe, daſs es sich um eine Zersetzungs- oder Verwitterungsform des Eudialyts handelt. Zu Magnet-Cove kommen die Mineralien in einem aus Ägyrin, Eläolith u. Orthoklas bestehenden Eläolithsyenit vor, begleitet von Titanit, Apatit, Ozarkit (Thomsonit) und

Manganopektolith (**90.** II. 973). Ein weiteres Vorkommen von Saline County, Arkansas, lieferte nur hochgradig verwitterte Stücke. (Sil. [3.] **40.** 457—62. 1/12. [Jun.] 90. Worcester. Mass. Petrogr. Lab. der Clark-Univ.) NIES.

L. V. Pirsson, *Über die zinkhaltige Varietät (Fowlerit) des Kieselmangans (Rhodonit) von Franklin und Sterling (New-Jersey). Mit vier Holzschnitten.* Die krystallographische und optische Unters. der teils mikroskopisch kleinen, teils bis zu 10 cm grofsen Krystalle stöfst wegen Brüchigkeit des von Sprüngen durchsetzten, von Kalkspat durchzogenen und oft mit zugerundeten Kanten entwickelten Materiales auf grofse Schwierigkeit. Vorwaltende Formen sind neben der Basis entweder das positive oder das negative Hemiprisma; an für Rhodonit neuen Formen wurden $\bar{2}01$, $\bar{4}01$ u. 441 gemessen, abgesehen von einer Mehrzahl, welche eine zuverlässige Bestimmung der Symbole nicht zuliefs. Die Axenverhältnisse weichen ebensowenig wie die optischen Eigenschaften bedeutend von denen des Rhodonits ab, so dafs die isomorphe Vertretung eines Teiles des Mangans durch Zink von keinem oder doch nur minimalem Einflusse zu sein scheint. Es wurde, verglichen mit den von FLINK für Rhodonit von Pajsberg u. Långban angegebenen Werten gefunden:

	$a:\breve{b}:c$	bc	ac	ab
Fowlerit	1,078 : 1 : 0,62627	103° 39′	108° 30′	81° 55′
Rhodonit	1,0728 : 1 : 0,6217	103° 18′ 08″	108° 44′ 15″	81° 39′ 16″.

Die Werte der an u. Mikr. ausgesuchtem Materiale ausgeführten Analyse ergeben für $R^{II}O:SiO_2$ das der Formel $R^{II}SiO_3$ sehr nahe entsprechende Verhältnis 1,02 : 1,00:

		SiO_2	FeO	ZnO	MnO	CaO	MgO	Summe	$D^{12.4}$.
1.	(gef.)	45,96	3,5	7,39	34,45	7,05	1,22	99,63	3,674
2.	(gef.)	46,15	3,70	7,28	34,11	7,03	1,38	99,65	—
3.	(Mittel)	46,06	3,63	7,33	34,28	7,04	1,30	99,64	—

(Sil. [3.] **40.** 484—88. 1/12. [Mai] 90. New-Haven. Conn. Min. Lab. d. Sheffield Scientific School.) NIES.

S. L. Penfield, *Einige Beobachtungen über die Beryllium haltenden Mineralien vom Mount Antero, Colorado. Mit drei Holzschnitten.* 1. *Beryll.* Auf dem Quarz u. Feldspat des Granits genannter Lokalität finden sich Beryllkrystalle vor, welche meist durch $\infty P.0P$, bisweilen auch $2P2$ u. $P^3/_2$ gebildet werden. Obgleich sie durchaus frisch aussehen u. durchsichtig sind, lassen sie doch alle Stadien der Anätzung erkennen: bald sind auf den Prismenflächen längliche Gruben entstanden, bald ist namentlich die Basis fast ganz verschwunden u. an ihre Stelle ein Haufwerk unter einander paralleler, bis 4 mm grofser, spitzer Pyramiden getreten, für welche annähernd das Zeichen $12P^5/_4$ gefunden wurde. In extremen Fällen war die Beryllsubstanz fast ganz verschwunden und nur eine dünne Überkleidung des hexagonalen Hohlraumes mit kleinen Beryllnadeln übrig geblieben. Als Anätzungsagens ist man geneigt, HF anzunehmen, da sich mit dem Beryll Flufsspat vorfindet, nur spricht der Umstand dagegen, dafs der Beryll durch Flufssäure wenig angreifbar ist. Nach diesen Erfahrungen werden auch die eigentümlichen Krystalle des Berylls von Willimantic, Connecticut (**88.** 1583), als solche durch Anätzung sekundär entstandene Formen aufzufassen sein.

2. *Bertrandit.* Es wird die Abbildung eines mit dem im Folgenden besprochenen Phenakit verwachsenen Krystalles gegeben und zugleich zwei Angaben der früheren Arbeit (**88.** 1218) korrigiert: die Zwillingsebene ist nicht $3\breve{P}\infty$, sondern $\breve{P}\infty$, u. die Länge der a-Axe nicht 0,5953, sondern 0,5993. Das Beryllium entstammt zweifellos den unter Nr. 1 beschriebenen angeätzten Beryllen.

3. *Phenakit.* Ein besonders durch die Entwickelung der Endflächen ausgezeichneter Krystall, der mit Zwillingen an der genannten Fundstelle vorkam, wird in Abbildung gegeben. (Sil. [3.] **40.** 488—91. 1/12. [März] 90. New-Haven. Mineral. Lab. der Sheffield Scientific School.) NIES.

Y. Kikuchi, *Cordierit in metamorphischen Schiefern.* Der Fundort des Cordierits sind die japanischen Provinzen Kōdsuke u. Shimotsuke und die tragenden Schiefergesteine durch Kontakt mit Granit metamorphosiert. Der Cordierit ist in einer eigentümlichen, etwa an Chiastolith erinnernden Weise von symmetrisch angeordneter kohliger Substanz durchzogen, weshalb der Vf. für ihn nach dem japanischen Namen der Schiefer, Sakura-ishi (Kirschenstein), die Varietätenbezeichnung *Cerasit* einführt. (Aus Journ. Coll. Soc. Tokyo. **3.** 313 in Sil. [3.] **40.** 497. [1/12. 90.].) NIES.

C. Dölter, *Über die künstliche Darstellung u. die chemische Konstitution einiger Zeolithe.* Die Versuche wurden unternommen, um Beiträge zur Beantwortung der schwierigen Frage: „welche Rolle spielt das Wasser in den Zeolithen?“ zu liefern. *Apophyllit.* Es gelang, aus Pulver dieses Minerales, das mit CO_2-haltigem Wasser 3 Wochen auf 160° im geschlossenen Flintenlaufe erhitzt war, kleine durchsichtige Kryställchen des Apoph. zu erhalten; desgleichen gelang die Umkrystallisation aus Okenitmit Hilfe von kieselsaurem Kali u. CO_2-haltigem W. Erneute Verss., das Krystallwasser u. chemisch gebundene W. im Apophyllit zu bestimmen, ergaben, daſs das bis 240° entweichende W. wieder aufnehmbar ist u. 45 %, also die Hälfte des Gesamtwassers ausmacht; demzufolge möchte Verf. die Formel des Apophyllites $Ca(K_2)SiO_3.H_2SiO_3 + 1$ aq. geschrieben wissen. — *Okenit* mit Chloraluminium und Natroncarbonat u. CO_2-haltigem W. in verschlossener Röhre bei 220° lange erhitzt, lieferte reichliche Neubildungen, bestehend aus: Analcim, Apophyllit, Chabasit. — *Chabasit* liefert, geschmolzen u. langsam abgekühlt, reichlich Anorthit u. Glas. Die künstliche Darst. gelang durch Umkrystallisieren des Pulvers wie bei Apophyllit, auch unter Anwendung flüssiger CO_2; durch direkte Synthese, indem ein Gemenge frisch gefällter SiO_2, Al_2O_3 u. Kalkhydrat mit CO_2-haltigem W. unter Druck (im Flintenlaufe) auf 200° erhitzt wurde; man erhielt auf letzterem Wege zahlreiche, nahe rhomboedrische Kryställchen. Da im Chabasit das W. ein Teil Krystall-, ein Teil Konstitutionswasser ist, denkt sich Vf. die Zus. des Chabasits als:

$$m\,CaO.Al_2O_3.2SiO_2 + n\,SiO_3H_2 + 6\,aq.$$

Heulandit zerfällt beim Schmelzen in ein Gemenge eines pyroxenartigen Minerales, Anorthit u. Glas; die Darst. gelang: 1. durch Umkrystallisieren des Pulvers in CO_2-haltigem W. Die erhaltenen Krystalle bilden mit bloſsem Auge schon sichtbare, perlmutterglänzende Tafeln, welche auch in chemischer Hinsicht dem Heulandit entsprechen. Eine Analyse, von UNTERWEINACHER ausgeführt, ergab:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	H_2O	Na_2O (a. d. Diff.)
58,90	14,02	8,53	15,19	3,36

Durch Erhitzen von gepulvertem Anorthit mit überschüssiger, gelatinöser SiO_2 in CO_2-haltigem W. unter Druck entstand Heulandit u. Chabasit. Auch dem Heulandit glaubt Vf. eine ähnliche Formel wie dem Chabasit zuschreiben zu sollen, nämlich: $CaO.Al_2O_3.4SiO_2.2SiO_3H_2 + 3$ aq. *Natrolith* entsteht bekanntlich aus Nephelin und liefert beim Schmelzen wiederum Nephelin. Die Synthese gelang hauptsächlich nur durch Umkrystallisieren des Pulvers wie bei den übrigen Zeolithen. *Skolezit,* theoretisch von Anorthit durch Zusatz von W. u. SiO_2 ableitbar, liefert in der That beim Schmelzen vorwiegend Anorthit u. amorphe SiO_2. Die Synthese gelingt auch hier durch Umkrystallisieren des Pulvers. Für Natrolith, bez. Skolezit werden die Formeln $Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2Si(OH)_4$ und $CaO.Al_2O_32SiO_2.SiO_4H_4 +$ aq. aufgestellt. *Prehnit* liefert umgeschmolzen eine durchaus krystalline Masse, welche anscheinend

aus Anorthit und einem pyroxenartigen Minerale besteht. Prehnit gehört nach dem Verhalten eines Wassers nicht zu den Zeolithen. (MJa. 1890. I. 118—39.) SAUER.

E. Hussak, *Über Leucitpseudokrystalle im Phonolith (Tinguäit) der Sierra de Tingua (Estado Rio de Janeiro).* Die im Eläolithsyenit dieses Gebietes auftretenden, gewissermafsen eine Gangfacies dieses Gesteines darstellenden, feinkörnigen bis dichten Modifikationen (von ROSENBUSCH zuerst als Tinguäit bezeichnet, d. Ref.) führen grobkrystalline, nach aufsen in eigentümlich scharfeckigen Konturen abgegrenzte Aggregate, die aus grobkörniger Nephelinsyenitmasse bestehen. Die äufsere Form dieser Einschlüsse, die scharf wie fremde Einschlüsse abgegrenzt erscheinen, erinnert in der auch von GRÄFF schon gegebenen Abbildung an Krystalldurchschnitte; doch gelang es erst dem Vf., an der Hand reichlichen Materiales festzustellen, dafs in diesen Gebilden zweifellose Pseudokrystalle von Nephelinsyenitmasse nach Leucit vorliegen. Es würde sich also auf Grund dieser Beobachtungen hier um Leucitausscheidungen, wenn auch von sehr verschleierter Qualität, aus der Eruptionsperiode des Nephelinsyenites handeln oder mit anderen Worten, um Leucitbildungen von paläozoischem Alter, falls eben auch diesem Nephelinsyenit, wie anderwärts, ein solches Alter zuzuschreiben ist.

(Vf. ist im Irrtum, wenn er sagt, dafs ROSENBUSCH den Tinguait schlechthin zu den Phonolithen stelle. Wenn das der Fall wäre, dann hätte dieser doch nicht nötig gehabt, den Tinguäit unter diesem besonderen Namen von den Phonolithen zu trennen u. zu betonen, dafs derselbe ein charakteristischer Begleiter des Nephelineläolithsyenites sei. (Vergl. Physiographie II. 628.) Unbegreiflicherweise teilt auch die Redaktion des petrogr. Teiles des Neuen Jahrbuches, an welche vorstehender Aufsatz direkt gerichtet ist, diesen gleichen irrigen Standpunkt des Verfassers, d. Ref.) (MJa. 1890. I. 166—69.) SAUER.

H. Traube, *Über pleochroitische Höfe im Turmalin.* Bei Striegau tritt in Form zerstreuter Blöcke ein sonst in diesem Gebiete nicht sehr verbreiteter Turmalingranit auf, welcher aufser reichlichem, in Form wohlausgebildeter Kryställchen vorhandenem Turmalin, spärlichem Muscovit, acc. Apatit, Rutil, Zirkon u. Granat, der Hauptsache nach Quarz, Orthoklas, Oligoklas und Mikroklin enthält. Wird das Gestein grobkörniger, wobei Quarz u. Orthoklas 0,5 cm im Durchmesser erreichen, dann wachsen auch die Turmaline zu 0,8 cm langen, 0,3 cm dicken Krystallen an. Dieselben werden mit lichtbrauner Farbe durchsichtig und sind auffälligerweise reich an dünnnadeligen Einschlüssen, welche teils schwache, teils sehr lebhafte Interferenzfarben zeigen und als Rutil, bez. Zirkon gedeutet werden. Diese Einschlüsse sind nun mit dunkleren Höfen umgeben, die stärkeren Pleochroismus als der übrige Turmalin besitzen und merkwürdigerweise bei leichtem Glühen verschwinden. Verf. deutet die Höfe deshalb als durch organisches Pigment hervorgebracht. (MJa. 1890. I. 186—88.) SAUER.

F. Rinne, *Über die optischen Eigenschaften des Eisenglimmers.* So verbreitet die Eisenglanzblättchen in Mineralien und Gesteinen sind, hat man es doch bisher versäumt, ihr optisches Verhalten näher zu studieren. So war es bisher unbekannt, dafs dieses Mineral pleochroitisch ist. Vf. konnte dies Verhalten an den Einschlüssen von Eisenglanz im Oligoklas von Twedestrand feststellen, er fand den Pleochroismus hellgelb-braunrot; Absorption $O > e$. (MJa. 1890. 193—94.) SAUER.

J. E. Wolf, *Über Theralit.* Mit diesen Namen bezeichnete ROSENBUSCH gewisse grobkörnige Augit-(Biotit, Hornblende)-Nephelin-Plagioklasgesteine, die vom Vf. aus den Crazy Mts. von Montana U.-St. beschrieben worden waren u. nach ROSENBUSCH mutmafslich die Tiefenform der effusiven Nephelintephrite darstellen sollten. Erneuerte Unterss. des Gebietes haben die Annahme von ROSENBUSCH glänzend bestätigt. Diese Theralite bilden in der That intensive Massen in der Kreideformation

oft von einer Ausdehnung von 500—600 Fuſs u. sind von ausgezeichneten Kontakterscheinungen in dem liegenden und hangenden Nebengestein begleitet. (MJa. 1890. I. 192—93.) SAUER.

H. Traube, *Untersuchungen an den Syeniten und Hornblendeschiefern zwischen Glatz und Reichenstein in Niederschlesien.* Im allgemeinen treten die Hornblendeschiefer südlich von den Syeniten dieses Gebietes auf, nur im nordwestlichen Teile desselben kommen sie bei Maifritzdorf nördlich u. bei Reichenstein westlich davon vor. Zwischen Reichenstein u. Maifritzdorf treten beide Gesteine vielfach in direkte Berührung miteinander. Zweck der vorliegenden Unters. war, festzustellen, ob beide Gesteine in genetisch näherer Beziehung stehen, oder ob sich die frühere Annahme bestätigt, daſs diese Syenite zu den Eruptivgesteinen, die Hornblendeschiefer zu den eigentlichen krystallinen Schiefern gehören.

Zu den wesentlichen Gemengteilen des sehr variierenden Syenites, der, wie schon G. ROSE vermutete, Hornblendeschiefern sehr ähnlich wird, gehören Orthoklas, Hornblende, zu den charakteristischen Übergemengteilen Oligoklas, Augit, Glimmer, Quarz. Die Hornblendeschiefer bestehen im wesentlichen aus dem gleichen Materiale. Besonderen Wert erhalten vorliegende Unters. durch die zahlreichen chemischen Analysen von den gerade in dieser Hinsicht bisher nur schlecht gekannten Gesteinen. Dieselben werden gruppenweise nach den sechs verschiedenen Gebieten betrachtet. 1. Gebiet zwischen Reichenstein und Maifritzdorf; hier treten Hornblendeschiefer, Syenit, Gneis und Glimmerschiefer in mehrfachem Wechsel miteinander auf. Am häufigsten findet sich ein mittelkörniger, etwas flaseriger Hornblendeschiefer oder Hornblendegneis, der aus weiſsem, rektangulärem Orthoklas, Plagioklas, Hornblende, Biotit u. wenig Quarz besteht, wobei Quarz u. Feldspat einerseits und Hornblende mit Biotit andererseits enger verknüpft sind. Die chemische Zus. des Gesteines ist wiedergegeben unter 1. Je grobflaseriger die Abänderung, um so mehr treten einzelne Orthoklase porphyrisch hervor; diese werden über 1 cm groſs und zeigen die Zus. 2; sie sind mehr oder minder deutlich mikroperthitisch. Beachtenswert ist einerseits die Einwachsung von zahlreiche Flüssigkeitseinschlüsse führenden Quarzkörnchen in die Hornblende, andererseits die nicht seltene Verbiegung der Zwillingslamellen an den Plagioklasen, sowie das randliche Auftreten der Hornblende um Augitkerne, welches als Beweis für die sekundäre Entstehung der Hornblende angesehen wird. Der Augit ist farblos u. zuweilen mit Biotit verwachsen. Hornblende bildet zwar vorwiegend nur Säume am Augit, erscheint aber auch fleckenweise inmitten der Krystalle. Diese Hornblendegneise gehen in diesem Gebiete deutlichst in Abänderungen mit massigkörniger Struktur über, die von G. ROSE als Syenit bezeichnet wurden. Doch gestattet der geologisch enge Verband ebenso wie die durchaus übereinstimmende mineralogische Zus. keine Trennung beider Gesteinsarten. Die chemische Zus. dieser massigen Abänderungen ist unter 3 wiedergegeben. In anderen Abänderungen treten die Feldspäte zurück, und es bedingt das gleichzeitige beträchtliche Überwiegen von Biotit, auch über Hornblende, fast glimmerschieferartigen Habitus; endlich fehlen auch sehr feinkörnige bis dichte Gesteine nicht. Alle diese Abstufungen, die rein massigen, schwach flaserigen, grobflaserigen, feinkörnigen, glimmerschieferartigen, bilden geologisch nicht trennbare Komplexe, die man in Aufschlüssen dieses Gebietes nahe verbunden beobachten kann, u. die ein getreues Abbild geben für die im ganzen groſsen niederschlesischen Gebiete sich wiederholende Verknüpfung von Hornblendeschiefern mit Syeniten in gröſseren, weniger leicht übersehbarem Maſsstabe. — 2. Gesteine der Umgebung von Follmersdorf. Verbreitet sind bald massige, bald flaserige Abänderungen mit zuweilen über Zentimeter groſsen perthitischen Orthoklasen; häufige Umwachsung von Hornblende um Augit, Bildung von Hornblende unter Ausscheidung von Magnetit; es finden sich hornblende- und plagioklasarme Abänderungen perthitischer Orthoklas vorherrschend. Analyse dieses

Gesteines unter 4; Zus. des blafs fleischroten Orthoklas unter 5. — 3. In der Umgebung von Droschkau finden sich mittel- bis grobkörnige Gesteine, welche z. T. reich an frischem Augit sind (zwischen Vogelberg u. Otterberg). Am Wachberge stehen Varietäten an, die fast nur aus Biotit u. Hornblende bestehen, aber auch mit recht frischen, syenitähnlichen, grofse Orthoklase führenden Gesteinen verknüpft sind. Chemische Zus. dieses frischen Syenites = 6. — Die Umgebung von Kunzendorf, Werdeck, Märzdorf liefert vorwiegend Hornblendeschiefer; dagegen diejenige von Niederhausdorf und Neudeck meist syenitische, z. T. recht augit-, z. T. hornblendereiche Varietäten, in denen der Orthoklas immer etwas zurücktritt. Die Analyse einer solchen unter 7. Bei Neudeck selbst tritt unter anderem ein Gestein mit massiger Struktur, schwärzlicher Farbe, grofser Härte zu Tage, welches viel Biotit u. im Dünnschliffe rötlichen Augit, mehr zurücktretend Orthoklas (mikroperthitisch) u. Oligoklas (Andesin) führt. Die Zus. dieses Gesteines giebt Analyse 8. Die Syenite von Neudeck treten in der Nähe von Kalklagern auf. In der Nähe des Kontaktes erscheinende Gesteinsmassen setzen sich zusammen aus: grobkörnigem Gemenge von mikroperthitischem Orthoklas, Oligoklas, Quarz, Augit (nesterweise angehäuft, bisweilen in Zentimeter langen Nadeln ausgebildet) u. Millimeter grofsen Titanitkörnchen. Die Analyse des Orthoklas ergab 9; des Augit 10. Neben diesen wohl der Syenitgrenze angehörigen grobkörnigen Ausscheidungen trifft man noch Kombinationen von vorwiegendem Orthoklas (stark verändert und mit divergentstrahligen Aggregaten wahrscheinlich von Epidot erfüllt; Analyse 11) u. Augit. Dieser ist innig mit Granat durchwachsen, auch in Zentimeter grofsen Krystallen entwickelt (Analyse 12). Spezifische Kontaktbildungen aber sind angezeigt durch die Kombination: Granat, Kokkolith (Analyse 14), Wollastonit (Analyse 13).

Am Schlusse seiner Unters. kommt Vf. zu dem bemerkenswerten Resultate, dafs die behandelten Gesteine sicherlich genetisch zusammengehörige Komplexe darstellen, dafs sie, wie schon die aufserordentlich verbreitete Umbildung von Augit in Hornblende zeigt, stark verändert vorliegen u. wahrscheinlich samt u. sonders von lokal, hie u. da in Struktur u. Zus. schwankenden, quarzhaltigen Augit-Glimmersyeniten abzuleiten sind.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	P_2O_5
1	61,87	1,06	13,27	1,49	5,14	Spur	5,08	2,97	4,40	2,84	1,60	Spur
2	65,49	—	18,86	0,40	—	—	0,32	—	12,46	1,96	0,35	—
3	62,51	0,81	12,78	2,56	4,76	—	4,76	3,33	4,81	2,71	1,53	—
4	65,63	Spur	13,85	2,02	2,80	Spur	3,43	2,79	6,25	1,84	1,17	Spur
5	65,66	—	19,20	0,52	—	—	0,46	Spur	11,15	2,96	0,42	—
6	65,87	0,43	14,88	1,77	3,11	Spur	4,61	2,93	4,22	2,12	0,83	—
7	62,69	1,22	12,77	3,22	4,79	0,60	5,02	3,09	3,63	2,39	1,06	Spur
8	60,58	1,14	11,92	3,05	8,14	0,63	6,97	3,88	2,55	1,21	0,95	Spur
9	64,01	—	20,37	—	—	—	1,03	—	13,79	0,82	—	—
10	50,53	—	3,51	2,39	7,35	—	21,25	12,61	Spur	1,44	—	—
11	60,24	—	19,45	0,51	—	—	2,65	0,37	nicht	best.	2,89	—
12	38,57	—	19,61	3,86	—	—	36,14	1,22	—	—	0,24	—
13	51,15	—	—	—	Spur	—	47,41	Spur	—	—	—	—
14	52,62	—	2,09	—	8,13	—	24,35	12,07	—	—	—	—

D: 2,886; 2,59; 2,901; 2,864; 2,579; 2,899; 2,952; 2,926; 2,61; 2,94; 2,57; 3,51; 2,81; 3,26.
(MJa. 1890. I. 195—233.) SAUER.

Seligmann, ***Pseudomorphosen von gediegen Kupfer nach Rotkupfererz.*** **Die bis** 1 cm langen Pseudomorphosen, von Ems stammend, bestehen aus einer innig ver-

filzten M. der gewöhnlichen dendritischen Formen des Kupfers in der oktaëdrischen u. dodekaëdrischen Form des Rotkupfererzes. (Niederrh. geolog. Gesellsch. Bonn 1887 S. 283; MJa. 1890. I. 206. Ref. M. BAUER.) SAUER.

F. Wibel, *Thonerdehydrophosphat (? Cöruleolactin) als pseudomorphe Nachbildung eines Gewebes oder Geflechtes.* Bei einer Ausgrabung bei Forsthaus Perlberg unweit Friedrichsruhe im Sachsenwalde wurde ein stark verkohltes, von einer weifsen erdigen M. durchzogenes, aus mäfsig dicken Bindfäden bestehendes Gewebe gefunden, das etwa aus 25% kohliger Substanz und 75% eines Phosphates von der Zus. $3Al_2O_3.2P_2O_5.H_2O$ besteht. Vf. denkt sich die Bildung dieser Substanz in der Weise, dafs vielleicht als Dichtungsmittel des Gewebes verwendete Thonsubstanz durch die aus den Knochen stammende Phosphatlsg. in Aluminiumphosphat unter Fortführung von Kalksilikat verwandelt wurde. (Abhdlg. naturw. Ver. Hamburg. 1887; MJ. 1890 I. 209—10. Ref. BAUER.) SAUER.

I. A. Krenner, *Wasserhelle Zinkblende aus Schweden*, stammt von Mossgrufvan, Nordmarken u. ist von Jacobsitkrystallen begleitet; bis 0,5 mm grofse Kryställchen der Form $+\frac{O}{2}$, $-\frac{O}{2}$, $\infty O\infty$, ∞O, mit tafelartigem Habitus. (Föld. Közl. **18.** 151—53. MJa. 1890. I. 217—18. Ref. BECKE.) SAUER.

I. A. Krenner, *Über den Pseudobrookit vom Vesuv.* Auf einem Lavastücke der Eruption von 1872 fand Vf. zusammen mit Cryphölit, Gips und Hämatit, Nädelchen von Pseudobrookit, welche die Formen $\infty P\bar{\infty}(a)$, $\infty P\bar{2}(m)$, $^1/_3P\bar{\infty}(e)$ aufweisen. Aus den Messungen a : m = 25° 50′ und a : e = 69° 20′ berechnet sich das Axenverhältnis a : b : c = 0,9683 : 1 : 1,0957. Die c-Axe auf ein Drittel reduziert, erhält man ein mit Guarinit (Silico-Titanat von Calcium) übereinstimmendes Axenverhältnis. (Föld. Közl. **18.** 153—57. MJa.; 1890. I. 218—19. Ref. BECKE.) SAUER.

S. L. Penfield und **D. N. Harper**, *Über die chemische Zusammensetzung des Ralstonits.* Das Mineral ist auf Grund wiederholter Analysen als eine isomorphe Mischung von:

$$(MgNa_2)Al_3F_{11}.2H_2O$$
$$(MgNa_2)Al_3(OH)_{11}.2H_2O$$

aufzufassen. Aus sorgfältig ausgelesenen Krystallen ergab sich D. zu 2,560. (Sil. **32.** 380. MJa. 1890. I. 226—27. Ref. TENNE.) SAUER.

P. Merrill, *Sekundäres Fortwachsen von Augit in einem Peridotit von Little Deer Isle, Maine.* Die ursprüngliche Grenze zwischen Olivin und Augit dieses Gesteines ist sehr scharf und genau; anastomosierende Spalten augenscheinlich (?) im Olivin hervorgebracht zur Zeit seiner Veränderung in Serpentin und angefüllt mit Augitsubstanz, die mit der Hauptaugitsubstanz der Nachbarschaft optisch gleich orientiert ist. (Sil. **35.** [1888.] 488; MJa. 1890. I. 273. Ref. WILLIAMS.) SAUER.

L. Duparc u. **P. Piccinelli**, *Zusammensetzung der Serpentine vom Gneispfad* (Binnthal). Die sehr beträchtliche, dem Gneis eingelagerte Serpentinmasse zeigt infolge Oxydation eine rotbraune Oberfläche, bisweilen schieferige Struktur, die durch Einschaltung bis zentimeterstarker Chloritlagen hervorgebracht wird. Es wurden 6, von verschiedenen Punkten des Lagers entnommene Proben analysiert. (Bedauerlicherweise fehlt hierbei die mikroskopische Unters., ohne welche in der Ggw. eine Gesteinsanalyse nur bedingten Wert hat. D. Ref.)

1. Probe ein wenig nördlich vom See Gneispfad, kompakt dunkelgrün mit helleren Flecken, wird fast vollständig von Salzsäure zersetzt, frei von Carbonaten. — 2. Vom Ufer des Sees, wie 1. — 3. Weg nahe vor dem See, wie 1. — 4. Gneispfadpafs lichtfarbig, schuppig, mild, braust mit Säure. — 5. Gerölle von Maniboden. Beschaffenheit wie 1. — 6. Schieferig rauh.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	Cr_2O_3	MgO	CaO	H_2O	D.
1.	39,77	3,00	4,29	5,84	1,65	32,62	2,02	11,25	2,73
2.	38,36	3,02	4,26	5,32	1,99	33,89	2,00	10,97	2,70
3.	38,23	3,22	4,29	5,46	2,06	34,22	2,37	10,81	2,71
4.	35,89	4,31	8,33	3,64	2,30	30,06	5,35	9,37	2,72
5.	40,14	2,95	3,31	4,97	1,32	34,70	2,61	11,64	2,69
6.	40,06	2,87	3,34	5,04	1,52	34,97	2,22	11,73	2,71

Mit Ausnahme von 4 mit H. = 2,5, die übrigen H. = 6. In 4 überdies CO_2 = 0,6.

(AGen. [3.] **24**. 260—65.) SAUER.

K. Vogelsang, *Beiträge zur Kenntnis der Trachyt- und Basaltgesteine der hohen Eifel.* Die Arbeit zerfällt in drei Teile; beschrieben werden in üblicher Weise: 1. Die in der Nähe von Kehlberg gelegenen Trachyte; 2. die sich anschliefsenden Amphibolandesite, u. 3. die Basalte. Um Kehlberg herum scheint Trachyt eine gröfsere Masse zu bilden mit plateauartiger Oberfläche; dieselbe ist reich an tafelartig ausgebildeten Sanidinen, meist zu Karlsbader, zuweilen auch zu Manebacher Zwillingen verwachsen (entgegen Angaben von ZIRKEL u. ROTH, wonach Zwillinge hier überhaupt fehlen sollen), u. doch bilden sie Individuen bis 1 cm dick, 8 cm nach der Vertikalaxe, 6 cm nach der Klinodiagonale lang. Spaltbarkeit nach P u. M sehr zurücktretend, dagegen Absonderung nach der Querfläche vorhanden. Optisch ist der Sanidin sonst durchaus normal ausgebildet. Sonst enthält der Trachyt mikroporphyrisch Biotit, in grüne Substanz umgewandelten Augit, nicht wenig Plagioklas, Sanidinmikrolithe, etwas Titanit und Tridymit; er gleicht durchaus dem Drachenfelstypus. Zus. unter 1. Die *Hornblendeandesite* werden beschrieben südlich von Kehlberg (mit vereinzelten makroporphyrischen Plagioklasen, mikroporphyrischer Hornblende mit kaustischem Rande; Augit, Biotit, Magnetit; Fundorte Freienhäuschen, Heseln u. Kranickelchen), östlich Kehlberg, ähnlich wie voriger, nördlich der Trachytmasse, vertreten durch die Vorkommnisse von Bocksberg u. Rengersfeld, welche, zum Teil stark zers., mit Calcit durchtränkt sind; zu bemerken, dafs hier Biotite sich häufiger porphyrisch einstellen u. gröber krystalline ältere Ausscheidungen des Andesitmagmas sich finden, welche bestehen aus einem Gemenge von Plagioklas (Anfang der Bytownitreihe), *Hypersthen*, Biotit, Magnetit. Der Plagioklas der übrigen Andesitmasse scheint wesentlich saurer zu sein; überdies führt aber dieser Andesit noch sicher fremde Einschlüsse von der Zus.: Cordierit (verzwillingt), Andalusit, Sillimanit, Feldspat (ohne nähere Bestimmung, oft den Grundteig des Gemenges bildend), Biotit, Pleonast, Korund, Rutil, Quarz, Granat, Zirkon, Magnetit. Die Zus. der verschiedenen Einschlüsse wechselt im speziellen ganz beträchtlich, zuweilen ist eine deutlich schieferige Struktur zu beobachten. Vf. leitet die Einschlüsse von einem alten, in der Tiefe anstehenden krystallinen Schiefergebirge her, u. weist darauf hin, dafs auch in den jungen Eruptivgesteinen des Laacher Sees ganz ähnlich zusammengesetzte Einschlüsse eine weite Verbreitung haben. Sie stammen jedenfalls von einer ausgedehnten Granitkontaktzone, wurden aber anscheinend durch das glutflüssige Magma noch etwas weiter verändert; nicht wahrscheinlich klingt jedoch die Annahme des Vfs., dafs das andesitische Magma eine vollständige Umkrystallisation der Einschlüsse bewirkt habe. Die in diesen Einschlüssen auftretenden Cordierite spielen jedenfalls eine andere Rolle, als jene von Hoyazo (Cabo de Gata). (Merkwürdig ist es aber, dafs auch in diesem Andesite fremde Einschlüsse von krystallinen Schiefern vorkommen. D. Ref.). Das Gestein von Selberg bei Quiddelbach ist ein echter Phonolith. Die sogen. Basaltlaven dieses Gebietes sind früher schon vielfach untersucht, nicht aber systematisch die in Kuppen auftretenden Basalte. Unter diesen sind vertreten:

Plagioklasbasalte (Burg bei Hoffeld, Hohe Acht, Steinchen bei Nürburg, Rappoldsley, Scharfekopf bei Müllenbach, Frohnfeld, Schwarzeberg, Donnerschlagsberg, An der Scheidt, Bruch östlich vom Wege Mannebach-Reimerath, Kaiserkopf, Alte Burg, Beilstein, Mayhöchst (bildet den Übergang zu den olivinfreien Plagioklasbasalten), welche vertreten sind durch das Vorkommen zwischen Zermüllen und Reimerath. — *Nephelinbasalte*, Tomberg, Steinberg, Milzbachs Steinchen (in der Glasmasse treten Flecken von Nephelinmasse auf mit accessor., doch reichlicher Hornblende ohne Schmelzsaum), Hoch Kelberg. — *Leucitbasalte:* Michelskirch. *Nephelinbasanite:* Barsberg bei Bongard, Arensberg; Aremberg u. Casselberg bei Horperath (beide mit Hornblende). *Leucitbasanit:* östliche Seite des Felsberges.

Was die Altersverhältnisse betrifft, so gilt im allgemeinen für dieses Gebiet dasselbe, wie für das benachbarte Siebengebirge, dafs nämlich die basischen jüngeren Eruptivgesteine erst nach den trachytischen, phonolithischen emporgedrungen sind.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühverl.
1.	65,01	18,27	0,84	0,83	1,50	0,80	4,34	6,79	1,74

(ZDG. **42**. 1—57.) SAUER.

G. Gürich, *Geologisch-mineralogische Mitteilungen aus Südwestafrika.* Die vom Vf. auf seiner 1888 in das Damaraland ausgeführten Reise gesammelten Mineralien werden nach Vorkommen u. äufserem Habitus kurz beschrieben. Die Tabelle weist 54 Nummern auf. Nach ihrer Association gruppieren sich diese Vorkommnisse folgendermafsen:

1. *Mineralien der Pegmatite:* Orthoklas, Mikroklin, Albit, Oligoklas, Muskovit, Turmalin, Granat, Beryll, Chrysoberyll, Apatit. 2. *Mineralien der Quarzgänge* (im Granit, Gneis, Schiefer): Quarz, Topas, Turmalin, Wismut, Wolframit, Kupferglanz, Gold, Baryt, Pyrit. 3. *Mineralien der Quarzlinsen der Schiefer:* Rutil, Kupferglanz, Chlorit, Periklin, Eisenglanz, Cyanit. 4. *Mineralien, eingesprengt im Granit:* Magnetit, Granat. 5. Eingesprengt im *Glimmerschiefer:* Staurolith, Cyanit, Granat. 6. Eingesprengt in *Hornblendegesteinen:* Titanit, Granat, Kupferkies, Zirkon. 7. Mineralien der *Granatfelseinlagerungen:* Granat, Epidot, Vesuvian, Magnetit, Skapolith, Apatit, Amphibol, Pyroxen, Scheelit, Molybdänglanz, Oligoklas. 8. Mineralien des *krystallinen Kalksteines:* Tremolith, Chondrodit, Skapolith, Spinell, Korund, Graphit. (MJa. 1890. I. 103—17.) SAUER.

E. Ludwig, *Der Preblauer Säuerling.* Die schon seit zwei Jahrhunderten bekannte Quelle entspringt in dem schönen Lavantthale in Kärnten, wahrscheinlich aus einer Spalte von krystallinen Schiefern, welche im Gebiete der Quelle von einer kleinen Tertiärmulde bedeckt werden. Mit dem W. steigen CO_2-Blasen auf; die Temperatur beträgt 7,8° C. Beim langen Stehen scheidet sich aus dem sonst klaren W. ein weifser Nd. von Calcium- u. Magnesiumcarbonat unter Entweichen von CO_2 ab. Zus.:

Schwefelsaures Kalium	0,870	Magnesiumdicarbonat	1,008
Chlorkalium	0,081	Eisen „	0,014
Chlornatrium	1,325	Mangan „	0,009
Borsaures Natrium	0,324	Thonerde	0,002
Phosphorsaures Calcium	0,009	Organ. Substanz	0,046
Natriumdicarbonat	30,298	Kohlensäure frei	21,734
Calciumdicarbonat	3,960	Li, Ameisensäure	Sp.
Strontiumdicarbonat	0,004	Kieselsäure	0,600

(Tsch. **11**. 295—300.) SAUER.

E. Ludwig, *Fortgesetzte Untersuchungen über die arsenhaltigen Vitriolquellen von Srebrenica (Bosnien).* Im Gebiete der schon untersuchten Quelle Črni Guber

(90. II. 468) treten noch zwei andere sehr ergiebige Quellen auf, die eine (1.), Červena Rjeka genannt, liefert 13 l pro Minute (Temp. 12,5° C.), (2.), die andere, die sog. Quelle a. d. Straſse, 18,5 l (Temp. 11,25°):

	1.	2.		1.	2.
Chlornatrium	Spur	—	Schwefels. Kupfer	0,165	0,040
Schwefels. Kalium	0,135	0,100	„ Aluminium	1,319	0,146
„ Natrium	0,124	0,082	Freie Schwefelsäure	0,235	1,273
„ Calcium	1,757	0,440	Arsensäureanhydrid	0,075	0,024
„ Magnesium	1,269	0,593	Kieselsäure	0,293	0,407
„ Eisenoxydul	11,682	4,503	Lithium, P_2O_5	Spur	Spur
„ Mangan	0,060	Spur	Organ. Subst.	0,112	0,134
„ Zink	0,125	Spur	Summe d. festen Bestandt.	17,106	6,449

(Tsch. II. 301—3.) Sauer.

E. Ludwig, *Die Mineralquellen des Büdös (Bálványos) in Siebenbürgen.* Im äuſsersten Osten von Siebenbürgen, am Südostende des Hargittastockes, erhebt sich der 1140 m hohe Büdös (Stinkberg), der durch Quellen u. gewaltige Gasexhalationen seiner Höhlen berühmt ist; es ist ein Trachytkegel, der einen Vorsprung in das Gebiet des Karpathensandsteines bildet u. z. Teil als steile Wand (am Südgehänge), wo sich auch die Höhlen finden, gegen den Karpathensandstein abgrenzt. Der Trachyt ist der gewöhnliche Sanidinoligoklastrachyt der österr. Geologen, er ist besonders da, wo sich die Höhlen befinden, stark zerklüftet u. zerborsten. Man kennt drei Höhlen, die Schwefelhöhle, die modernde Höhle und die Alaunhöhle. Diesen Höhlen entströmen groſse Mengen CO_2-Gas. Der Eingang zur Schwefelhöhle (1053 m) ist 2,5 m hoch, 3 m breit; die Höhle ist 14 m tief. Die im unteren Teile lagernde CO_2-Schicht behindert einen aufgerichtet gehenden Menschen nicht, nur im hintersten Teile wird sie 2 m hoch. Zus. des Gases nach Ilosvay:

CO_2	H_2S	O	N
95,49	0,56	0,01	3,64

Nach Ilosvay entströmen dieser Höhle jährlich mindestens 723 000 cbm CO_2 u. 4200 cbm H_2S. Durch Oxydation scheidet sich aus dem H_2S an den Wänden der Höhle, soweit der Gasstrom in die Höhe reicht, Schwefel aus. Das von der Höhle reichlich herabtropfende saure W. wird als Augenwasser gerühmt und enthält nach Vf. in 10 l:

Saures, schwefels. Kalium	0,887	Schwefels. Eisenoxydul	1,119
Saures, schwefels. Natrium	2,399	„ Aluminium	13,468
Chlornatrium	0,309	„ Calcium	2,199
Kieselsäure	1,250	„ Magnesium	0,459
Freie Schwefelsäure	13,941		

Auf einem Sattel der Büdös entspringen mehrere Quellen, so die Karlsquelle (1) u. Fidelisquelle (2), beide 100 m voneinander entfernt, 600 m nordöstlich von beiden, die Alaunquelle (3). — 1. Liefert 3 l pro Minute anfangs klares, dann ockerig sich trübendes W. unter Entwickelung von CO_2, Temp. 11° C., mit der Quelle steigen reichlich Gasblasen auf, die aus reiner CO_2 bestehen; unterscheidet sich der Analyse zufolge von den meisten alkalisch-endriatischen Eisensäuerlingen durch hohen Eisengehalt. 2. Die Karlsquelle, in gröſseren Intervallen vorwiegend aus CO_2 bestehende Gasblasen ausstoſsend, liefert 2 l in der Minute (Temp. 6,2° C.); zeichnet sich auf Grund der Analyse gleichzeitig durch hohen Gehalt an Eisendicarbonat u. freier CO_2 aus. 3. Die Alaunquelle bricht unter beträchtlichen Gasexhalationen (reine CO_2) hervor, das W. riecht schwach nach H_2S, ist farblos, klar u. reagiert sauer, gehört zu den Vitriolquellen:

	1.	2.		1.	2.
Schwefels. Kalium	3,902	0,068	Magnesiumdicarbonat	5,492	0,890
Schwefels. Natrium	1,225	0,114	Eisen „	0,882	1,277
Chlornatrium	52,395	0,136	Mangan „	0,052	0,008
Bromnatrium	0,205	0,117 [1]	Borsaures Natrium	0,267	—
Natriumdicarbonat	4,182	—	Phosphorsaures Calcium	0,013	0,09
Lithium „	0,070	—	Thonerde	0,007	0,0025
Ammonium „	4,394	—	Kieselsäure	0,821	0,421
Calcium	12,178	3,995	Freie Kohlensäure	19,718	21,263
Strontium	0,113	—	Organische Substanz	Spur	0,130

[1] Chlorcalcium.

Die gefundenen Mengen beziehen sich auf 10 000 Gewichtsteile W.

Die Zus. der Alaunquelle ergab sich zu:

Saures schwefels. Kalium	0,214	Chlornatrium	1,206
„ „ Natrium	0,176	Kieselsäure	0,656
Schwefelsaures Eisenoxydul	0,920	Freie Schwefelsäure	0,960
„ Aluminium	0,961	Schwefelwasserstoff	Spur
„ Calcium	3,091	Auf 10 l W. bezogen.	
„ Magnesium	0,90		

Die Wände der Alaunhöhle, aus überaus stark zersetztem Gestein bestehend, haben sich stellenweise mit einer mehrere Zentimeter starken, ll. Salzkruste überzogen, welche besteht aus:

SO_3	K_2O	Na_2O	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	H_2O	Unlösl.
32,93	0,50	2,76	2,72	9,99	0,36	1,47	37,48	10,43

(Tsch. **11.** 304—18.) SAUER.

L. L'Hôte, *Analyse des Mineralwassers von Penon de los Banos* (Mexico). Nordöstlich von Mexico, in einer Entfernung von 4 km, entspringt eine Thermalquelle mit 44,5° C. Wärme. Das W. derselben ist klar, anfangs schmeckt es säuerlich, hinterher alkalisch, D^{15}. 1,00174, und mit einem Trockenrückstande von 2,2160 g im Liter. Ferner wurden im Liter W. gefunden:

Natriumcarbonat	0,1834 g	Natriumborat	Spuren
Kaliumcarbonat	0,2945 g	Natriumchlorid	0,7366 g
Calciumcarbonat	0,4039 g	Lithiumchlorid	0,0060 g
Magnesiumcarbonat	0,4286 g	Kieselsäure	0,1522 g
Natriumsulfat	0,0074 g	Thonerde	0,0012 g
Natriumphosphat	0,0013 g	Eisenoxyd	0,0009 g
Organische Stoffe	Spuren		

Das W. zeigt hinsichtlich seiner chem. Zus. grofse Analogie mit den Wässern von Royat und Mont-Dore in der Auvergne. (JPCh. [5.] **22.** 427—30. 1/11.) PROSKAUER.

A. Liversidge, *Notizen über einige heifse Quellen.* Auf den Inseln Ferguson u. Goulvain der D'Entrecasteauxgruppe in der Nähe von Brittisch Neu-Guinea wurden von W. MAC GREGOR Schlammvulkane u. heifse Quellen beobachtet, deren Ausflüsse sich in einem See sammelten. Aus den Quellen u. dem See wurden Proben entnommen u. dem Vf. zur Unters. übergeben, aber in nicht genügender Menge zu einer vollständigen quantitativen Untersuchung. Die Masse aus einer der heifsen Quellen bestand etwa zur Hälfte aus einem Gemische von viel Schwefel, der frei von Selen war, etwas Gips u. Diatomeenerde; die Fl. war sauer, enthielt SO_2 u. SH_2 u. 1,41% feste Teile, von denen 0,963 beim Glühen sich verflüchtigten u. vorwiegend aus SO_3

bestanden. Der Rückstand bestand aus SiO_2, Eisen, welches in der Lsg. als Oxydul enthalten war, Magnesia, Kalk u. Chlornatrium. In den anderen Proben war die Menge der festen Teile kleiner — 0,49, 0,31, 0,76°/₀ — die qualitative Zus. war ähnlich; in vielen wurde auch Lithium spektroskopisch nachgewiesen. W. von einer heißen Quelle der Insel Savo in der Salomongruppe enthielt H_2S, HCl, H_2SO_4, SO_2, SiO_2, FeO, Al_2O_3, CaO, MgO, NaO in Lsg., u. eine hauptsächlich aus Schwefeleisen u. Quarz bestehende M. in Suspension. Einige heiße Quellen von den Inseln Simbo u. Santa Anna im stillen Ocean enthalten ebenfalls H_2S in ziemlich großen Mengen. (Transactions of the Austral. Assoc. f. Adv. of Science. Melbourne 1890; ChN. **62**. 264—65.) Bodländer.

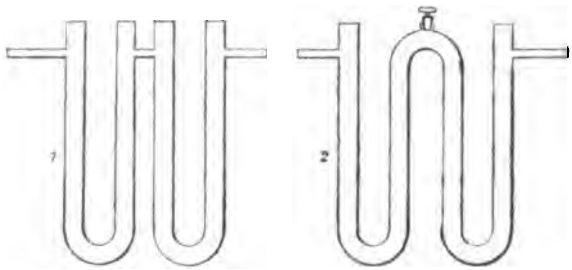
A. Liversidge, *Australische Meteoriten.* Der eine in Thunda bei Windorali in Queensland gefundene Meteorit wiegt 137 Pfund D. 7,78 u. besteht hauptsächlich aus nickelhaltigem Eisen mit etwas Kobalt, Schwefel, Phosphor u. Kohlenstoff; er besitzt krystallinische Struktur, u. das in ihm enthaltene Schwefeleisen scheint erst zuletzt auskrystallisiert zu sein u. dadurch die in der M. entstandenen Sprünge bewirkt zu haben. Von Baratta bei Deniliquin in Neusüdwales werden außer einem schon bekannten 2 neue Meteoriten beschrieben; sie wiegen 31 u. 48 Pfd., haben D. 3,706 u. 3,429, bestehen hauptsächlich aus Magnesiumsilikat (Enstatit) u. sind von einem Netzwerke nickelhaltigen Eisens durchzogen. Ähnlich ist der $67^1/_2$ Pfd. schwere Meteorit von Gilgoin bei Brewarrina in Neusüdwales; er hat D. 3,857 u. enthält mehr nickelhaltiges Eisen, als die beiden letztgenannten. Ein Meteorit von Eli Elwah wiegt $33^1/_2$ Pfd., hat D. 3,537 u. besteht aus einem Silikat von körniger Struktur nebst etwas nickelhaltigem Eisen. (Transactions of the Austral. Assoc. f. Adv. of Scienc. Melbourne 1890; ChN. **62**. 267.) Bodländer.

Analytische Chemie.

Wilhelm Thörner, *Mitteilungen aus der Laboratoriumspraxis.* 1. *Absorptionsapparate.* Anstatt mehrerer hintereinander angeordneter U-Röhren bedient sich Vf. der in Fig. 17 u. 18 abgebildeten U-Röhren-Kombinationen, die ohne weiteres aus der Abbildung verständlich sind. Die kompendiöseren Formen, *CDE*, empfiehlt Vf. namentlich an Stelle der älteren Formen der $CaCl_2$- u. KOH-App. für die Elementaranalyse. Um die Stärke des Gasstromes während der Analyse kontrollieren zu können, beschickt man eine der U-Röhren mit einigen Kubikzentimetern H_2SO_4 oder dergl. Soll die Absorption durch mit H_2SO_4, KOH etc. getränkten Bimssteinstückchen vorgenommen werden, so giebt man den U-Röhren thunlich die Form *C*. Das überschüssige flüssige Absorptionsmittel sammelt sich dann während der Ruhe in der Erweiterung an u. kann selbst während der Operation durch Neigen des Apparates wieder zur Benetzung des Bimssteins benutzt werden. — Fritz Fischfr u. Römer, Stützerbach i. Thür., liefern die Apparate.

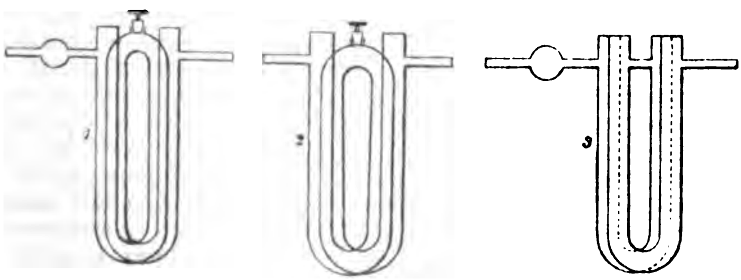
2. *Apparat zur Bestimmung von S in Eisen und Stahl.* Vf. hat den Kühlerkolben des früher benutzten Apparates durch ein 200—300 ccm-Fraktionskölbchen ersetzt, dessen nicht zu enges Anschmelzrohr zunächst ca. 12 cm lang nach oben u. dann schräg abwärts gebogen ist, wodurch ein Überspritzen der sd. Fl. vermieden ist. Der Kolben ist durch einen Gummistopfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein Hahntrichterrohr mit seitlichem Rohransatz, zum Durchleiten von CO_2 oder H, bis auf den Boden führt. Andererseits ist der Kolben mit dem früher beschriebenen Absorptionsapparate mittels Gummischlauch verbunden. — 5,0—10,0 g Roheisen, bezw. Stahl werden in den Kolben, wenn nötig unter Nachspülen mit wenig W., gebracht und durch einen CO_2- oder H-Strom, je nachdem man Bromsalzsäure, H_2O_2 oder nach Reinhardt H_2SO_4-haltige NaOH als Absorptionsflüssigkeit verwendet, die

Luft aus dem Apparate entfernt. Dann fügt man durch den Tropftrichter langsam 50—100 ccm konz. HCl hinzu u. bringt, nachdem die erste stärkere Einw. vorüber ist, das Eisen durch vorsichtiges Erhitzen mittels sehr kleiner Flamme in Lsg., was bei Roheisen oft mehrere Stunden erfordert. Die entwickelnden Gase treibt man mit Hilfe von CO_2 oder H vollständig durch das Absorptionsrohr, entleert dieses in ein Becherglas, wäscht zweimal mit W. nach und verfährt weiter, wie üblich. Man kann nach REINHARDT's Vorgange die Fällung des $BaSO_4$ beschleunigen, indem man eine abgemessene Menge titrierter H_2SO_4 mit der Absorptionsflüssigkeit vor der Fällung vermischt.



A B

Fig. 17.



C D E

Fig. 18.

3. *Bakteriologische Prüfung von Wasserproben.* Zum Aufbewahren der mit je etwa 100 ccm Nährflüssigkeit beschickten Reagensgläser benutzt Vf. ein zylindrisches Gefäß aus verzinntem Eisenblech oder Messingblech, 220 mm hoch u. 200 mm breit, für 100 Gelatineröhren ausreichend. Die mit entfetteten Wattepfropfen verschlossenen Reagensgläschen werden auf den Siebboden des Zylinders gesetzt, letzterer in den Dampfsterilisationsapp. ohne Deckel- u. Bodenverschluß eingehängt u. darin 5 Minuten bei 100° belassen. Dann wird der Zylinder herausgehoben u. mit dem Deckel verschlossen. Dieselbe Sterilisation wiederholt man noch an vier nacheinander folgenden Tagen. Man schiebt den Boden erst ein, nachdem in den mittleren Einsatz desselben eine Glasschale mit $HgCl_2$-Lsg. gesetzt ist, um ein Eintrocknen der Gelatine zu vermeiden, und befestigt den Boden durch Bajonettverschluß. Boden und Deckel sind vorher durch Erhitzen auf 150—160° zu sterilisieren. Um die im Apparat u. in den Wattepfropfen hängen gebliebene Feuchtigkeit zu entfernen, füllt man die Glasschale in den ersten Tagen einige Male mit $CaCl_2$.

Kapselfläschchen zur Entnahme der Wasserproben für bakteriologische Unterss. (Fig. 19) Inhalt 30 ccm. Der Hohlraum der Kapsel wird mit entfetteter oder auch mit Salicylwatte gefüllt, wodurch ein vorzeitiges Lüften des Stöpsels verhindert wird. Beim Sterilisieren der Flaschen wird die Kapsel entfernt, der Stopfen in dieselbe, mit dem Griff nach vorn, gelegt u. alle drei Teile $^1/_2$ Stde. lang auf 160—170° erhitzt. Dann wird mittels einer sterilen Pinzette Stopfen u. Kapsel wieder aufgesetzt u. nach dem Erkalten, bezw. beim Versande, das Ganze, um ein Abgleiten der Kapsel zu vermeiden, mit einem starken Gummistreifen überspannt. Bei der Entnahme der Wasserprobe wird Gummistreifen u. Kapsel entfernt, u. der Glasstopfen vorsichtig, u. ohne den Rand des Glases u. den eingeschliffenen Teil des Stopfens zu berühren, abgenommen; dann wird das Gläschen etwa $^2/_3$ mit dem stark angepumpten Versuchswasser, natürlich unter Vermeidung jedes Zwischengefäfses, gefüllt, Stöpsel u. Kapsel wieder aufgesetzt u. schliefslich der Gummistreifen wieder überspannt.

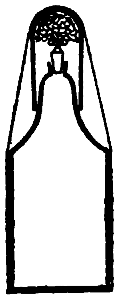


Fig. 19.

Eisapparat zur Versendung von bakteriologischen Wasserproben. Derselbe besteht aus einem doppelwandigen, zylindrischen Behälter aus starkem Zn-Blech, auf welchen ein ebensolcher Deckel mittels Bajonettverschlufs befestigt ist. Der Hohlraum zwischen der Doppelwandung, etwa 50 mm stark, ist mit Glaswolle, Kieselguhr, Holzasche oder dergl. gefüllt. Auf dem inneren Boden sind vier mit Tuch ausgefütterte Zn-Kapseln zur Aufnahme der Probegläser angelötet. Über die letzteren kann eine Flasche aus Zn-Blech gestülpt werden, in deren innerem Hohlraume, entsprechend den unteren, ebenfalls vier mit Federn versehene, ausgefütterte Kapseln angebracht sind, welche ein sicheres Feststehen der Probegläser bewirken. Die Zn-Flasche trägt oben eine weite, durch Gummistopfen verschliefsbare Öffnung. Nach Probeentnahme werden die Probegläser in die unteren Kapseln eingesetzt, die mit Eisstücken gefüllte Zn-Flasche in den doppelwandigen Zylinder eingeschoben u. der letztere mit dem Deckel verschlossen. Die Probe kann nun ohne weitere Verpackung versandt werden. — Die mit dem W. vermischte Nährgelatine giefst Vf., wie auch Soyka empfohlen hat, in Glasschälchen von 90 mm Durchmesser und 3—5 mm Randhöhe aus. Der Rand ist abgeschliffen; der Flächenraum ist stets gleich grofs, 5800 qmm, und die Gelatineschicht daher auch stets gleich grofs, wodurch die zeitraubenden Messungen u. Berechnungen, welche Glasplattenkulturen erheischen, überflüssig werden. Jeder Vers. wird gleichzeitig doppelt, mit $^1/_2$ u. 1 ccm des W. ausgeführt. Nach dem Erstarren der Gelatine im Niveauapparat werden die beiden Schälchen mit den Rändern aufeinander gelegt, in eine feuchte Kammer gebracht u. bei Zimmertemperatur die Entw. der Kolonien beobachtet. (ChZ. **14.** 1655—57. Osnabrück. Städt. Unters.-Amt.) Hefelmann.

A. A. Breneman, *Bemerkungen zur Wasseranalyse.* Es handelt sich hierbei um die *Bestimmung des Stickstoffs* in seinen verschiedenen Formen nach dem Verfahren von Wanklyn. Bekanntlich wird hierbei das als solches vorhandene Ammoniak erst abdestilliert u. dann durch fortgesetzte Destillation mit Alkalien, bez. Oxydationsmitteln (Permanganat) der als Harnstoff, Eiweifs etc. vorhandene Stickstoff gewonnen. Vf. beschreibt nun die dabei anzuwendenden Vorsichtsmafsregeln, sowie Verbesserungen an den Destillationsapparaten. (JAm. **12.** 457—60. November 1890.) Sachsse.

Adolphe Carnot, *Bestimmung von Aluminium in sehr kleinen Mengen im Gufseisen und Stahl.* Das Verfahren beruht auf der Fällung des Aluminiums in Form von Phosphat aus schwach essigsaurer Lsg. durch Kochen, nachdem das Eisenoxyd durch Natriumhyposulfit in Oxydul verwandelt ist. Man l. etwa 10 g des Metalls in einer Platinschale auf, indem man überhaupt den Gebrauch von Glasgefäfsen,

welche etwa Thonerde abgeben können, möglichst vermeidet. Sobald das Metall vollständig gelöst ist, verd. man mit W. u. filtriert in einen Kolben von Kaliglas ab, wo man die gröfse Menge der Säure mit Ammoniak u. dann mit Soda neutralisiert, u. dann Na-Hyposulfit zusetzt. Sobald die violette Färbung vollständig verschwunden u. das Eisenoxyd in der farblos gewordenen Fl. ganz verschwunden ist, setzt man 2—3 ccm einer gesättigten Na-Phosphatlsg. u. ungefähr 20 ccm einer Lsg. von Na-Acetat hinzu. Man erhitzt alsdann zum Sieden u. erhält darin ungefähr $^3/_4$ Stdn., solange man noch den mindesten Geruch nach SO_2 wahrnimmt. Es entsteht dabei ein kleiner Nd., welcher Aluminiumphosphat mit Schwefel, etwas SiO_2 u. etwas Eisenphosphat enthält. Nach dem Auswaschen mit sd. W. wird dieser Nd. in verd. HCl gelöst und zur Abscheidung der SiO_2 eingedampft. Das Filtrat, welches nur noch Aluminium u. Eisen enthält, wird abermals zur Trennung beider wie oben behandelt, wobei man das Al-Phosphat ($Al_2O_3.P_2O_5$ = 22,45 % Al) rein erhält. (Cr. **111**. 914 bis 916. [15/12.* 90.].) SACHSSE.

Striegler, *Über Invertzuckerbestimmung in der Melasse*. Bis jetzt existiert für die Bestimmung des Invertzuckers in der Melasse noch keine Methode, deren Richtigkeit durch synthetische Versuche nachgewiesen wäre, weshalb HERZFELD empfahl, vorläufig das von ihm für Rohzucker ausgearbeitete Verfahren, das die Gegenwart von 10 g Rohzucker voraussetzt, zu befolgen. HERZFELD gab bekanntlich der FEHLING'schen Lsg. den Vorzug vor der SOLDAINI'schen, weil die Wirkung letzterer in stärkerem Mafse von der Kochdauer abhängig sei, wie die der ersteren; seine zwecks Vergleichung beider Reduktionsfl. angestellten Verss. beziehen sich auf die Wirkung derselben bei Abwesenheit von Rohrzucker. Vf. fand, dafs bei Ggw. von Rohrzucker das SOLDAINI'sche Reagens das genauere ist; da es innerhalb weiter u. leicht einzuhaltender Grenzen keine Wirkung auf Rohrzucker äufsert, ist es ganz besonders für die Bestimmung kleiner Mengen Invertzucker geeigneter als die FEHLING'sche Lsg. Bei der Invertzuckerbestimmung in Melassen mittels letzterer Lsg. zeigte es sich, dafs mit der Menge des einwirkenden Zuckers, wie auch schon MEISSL gefunden hatte, die Menge des reduzierten Kupfers sank, u. dafs die Menge der anwesenden Saccharose (bei Anwendung von 10 g Melasse auf 5 ccm nur etwa 5 g, bei Anwendung von 5 g Melasse nur etwa 2,5 g) nicht den von HERZFELD vorgeschriebenen Bedingungen entspricht. Vf. arbeitete daher nur mit SOLDAINI'scher Lsg. unter Verwendung von invertzuckerfreier Melasse u. bekannter Mengen Invertzucker. Bleiessig erwies sich als unzulässig zur Klärung der Melasse, da man zu niedrige und unter sich abweichende Resultate erhält, wahrscheinlich, weil der Nd. von org. Pb-Verbb. wechselnde Mengen Invertzucker mit niederreifst. Dagegen lieferte Klärung mit Blutkohle nebst Fällung mit Na_2CO_3 bei 90—95°, bis $CaCO_3$ pulverig geworden war, eine zur Bestimmung des Invertzuckers geeignete Fl. Durch Na_2CO_3 oder Na_2HPO_4 wurde in der k. Lsg. nicht aller CaO ausgefällt, so dafs das gefällte Cu_2O stets CaO-haltig war. Vf. schlägt auf Grund seiner Verss. folgenden Gang der *Analyse* vor: Man wägt 10 g Melasse ab, l. in einem 100 ccm-Kolben in ca. 70 ccm W., fällt mit Na_2CO_3-Lsg., erhitzt, bis der Nd. pulverig geworden ist, auf 90—95°, kühlt durch Einsetzen in k. W. ab, füllt auf 100 ccm auf, fügt 1—2 g Blutkohle zu, schüttelt um u. filtriert. 50 ccm Filtrat bringt man in 100 ccm stark sd. SOLDAINI'sche Lsg., erhitzt bis zum wieder eintretenden Sd., erhält dann noch 4 Minuten in starkem Sieden, läfst 1 Minute ruhig stehen, filtriert durch ein doppeltes Filter, giefst, nachdem etwa $^1/_2$—$^3/_4$ der Fl. filtriert ist, nochmals auf das Filter zurück, wäscht zunächst bis zur Entfernung des gel. Cu mit $KHCO_3$-Lsg., dann mit h. W. aus. Stets ist ein doppeltes Filter zu verwenden. Das Cu_2O wird in bekannter Weise weiter behandelt. 50 mg Invertzucker reduzierten 140,5—144,5 mg, im Mittel 142,7 mg Cu, während HERZFELD 133,8 mg u. BODENBENDER u. SCHELLER 141—142 mg Cu erhielten. Vf. nimmt bei seinem Verf. 142 mg Cu = 50 mg Invert-

zucker an u. schlägt für sehr kleine Mengen Invertzucker die Benutzung der früher von ihm angegebenen Tabelle vor. Schliefslich macht Verfasser noch darauf aufmerksam, dafs höchst wahrscheinlich durch Blutkohle auch der mit SOLDAINI'schem Reagens bei manchen Rohzuckern erhaltene gelbe Nd. verhindert werde, und dafs infolge dessen die Bleiessigfällung der Rohrzuckerlsgg. ganz wegfallen könnte. (ZRüb. 1890. 418. 964—75. Elsnigk.) HEFELMANN.

Georg Buchner, *Zur Untersuchung des weifsen Bienenwachses.* Verfasser hatte vor zwei Jahren darauf hingewiesen, dafs weifses Bienenwachs je nach der Art der Bleichung verschiedene Säure- u. Verseifungszahlen aufweise, u. zwar höhere als die normalen Zahlen, falls die Bleiche mittels chemischer Agenzien erfolgt war. E. DIETERICH u. H. RÖTTGER (**89**. II. 946) fanden die Beobachtung Vf.'s nicht bestätigt, während jüngst A. u. P. BUISINE (**90**. II. 220), je nach der Bleiche, verschiedene u. höhere Zahlen fanden, als solche bisher für reines Wachs angenommen wurden. Vf. betont nochmals, dafs ein weifses Bienenwachs, welches bis zu 23—24 Säurezahl u. bis zu 100 Verseifungszahl zeigt, nicht direkt als verfälscht zu beanstanden ist, falls nicht weitere Beweisthatsachen erbracht werden, verwahrt sich jedoch dagegen, zu behaupten, dafs jedes chemisch gebleichte Wachs höhere Zahlen haben müsse. (ChZ. **14**. 1707.) HEFELMANN.

Anton Ihl, *Eine neue spezifische Vanillinreaktion. Thiophen, C_4H_4S, ein Reagens für die inkrustierende Substanz des Holzes.* Die Vermutung, dafs Thiophen infolge seines analogen Aufbaues ähnlich farbstoffgebend mit den aromatischen Verbb. des Lignins reagiere, wie Pyrrol, wurde nur bei Vanillin bestätigt. Vanillin, fest oder in alkoh. Lsg., versetzt mit wenig Thiophen in konz. H_2SO_4, giebt bei Zusatz von A. eine stark grüne bis blaugrüne Farbenerscheinung. Die Grünfärbung tritt erst bei Zusatz von A. auf. Benetzt man Holz mit einem Gemische aus 1—2 Tropfen Thiophen, 20—30 Tropfen A. u. dem gleichen Volum konz. H_2SO_4, so färbt sich dasselbe nach kurzer Zeit prachtvoll grün. Ist die Holzfärbung dunkel, so tröpfle man nur A. hinzu. Das Gemisch ist lichtgelb, u. die Färbung tritt besonders schön hervor, wenn das Gemisch lauwarm verwendet wird. Die Rk. tritt auch ein, wenn man das Holz zuerst mit sehr verd. alkoh. Thiophenlsg. benetzt u. dann das laue Gemenge von gleichen Volumen A. u. konz. H_2SO_4 zusetzt. (ChZ. **14**. 1707.) HEFELM.

Agostino Vigna, *Bestimmung der Gerbsäure und der freien Weinsäure im Weine.* Zur Bestimmung der Gerbsäure scheidet man dieselbe nach der Methode von CARPENÈ (**76**. 200) durch eine mit viel Ammoniak versetzte Lsg. von Zinkacetat ab, l. den Nd. nach Auswaschung mit viel h. W. in verd. Schwefelsäure u. titriert die Lsg. nach der bekannten Methode LÖWENTHAL mit Permanganat. Die Abscheidung durch Zink nach der Methode CARPENÈ mufs nach den Erfahrungen des Vfs. unter ganz bestimmten Vorsichtsmafsregeln ausgeführt werden, wenn die Resultate gut ausfallen sollen. 50 ccm der Tanninlsg. oder des Weines werden in eine Porzellanschale gebracht u. hier 5 ccm der ammoniakalischen Zinklsg. zugesetzt (40 g Zinkacetat, Ammoniak im Überschusse u. W. bis zu 1000 ccm). Man erwärmt das Ganze auf dem Wasserbade, wobei man umrührt, bis das Volum auf $^1/_3$ des ursprünglichen eingeengt ist. (Der A. von der Tanninlsg. u. das überschüssige Ammoniak sind dann verschwunden.) Man fügt nun 50—60 ccm W. hinzu, rührt um, läfst erkalten, filtriert u. wäscht den Nd. zwei- bis dreimal mit 10—20 ccm k. W., dann l. man ungesäumt den Nd. mit 10 ccm verd. Schwefelsäure (1 : 4) u. mit sd. W., indem man die Säure wiederholt aufgiebt u. das Filtrat in derselben Schale sammelt, in welcher man den Nd. erzeugt hat. Nach der Abkühlung setzt man 20 ccm der Indigkarminlsg. (1 g gereinigter Indigo pro Liter) u. so viel W. hinzu, dafs man ungefähr $^1/_4$ l hat u. titriert mit Permanganat. Die Permanganatmethode, sowohl nach LÖWENTHAL als nach GANTTER (**88**. 428) ist je nach der Art, wie man sie ausführt, gewissen Unsicherheiten unterworfen. Führt man aber die Prüfung nach derselben

Norm aus, nach welcher man die Titrierung der Permanganatlsg. ausgeführt hat, so erhält man befriedigende Resultate. Da die Modifikation GANTTER keine Vorteile bietet u. in der Ausführung länger ist, so verdient sie keinen Vorzug.

Für die Bestimmung der freien Weinsäure hat man die Methode BERTHELOT-FLEURIEU (ZA. **3**. 216). Nach derselben bestimmt man erst in 50 ccm des Weines den Weinstein durch Fällen mit Ätheralkohol, dann mifst man von 50 ccm Wein 10 ccm ab, sättigt diese mit Kali, giefst beide Teile wieder zusammen u. fällt abermals mit Ätheralkohol. Die Menge an Kaliditartrat, die man nunmehr erhält, entspricht der Menge an freier Weinsäure. NESSLER-BARTH haben die Methode (ZA. **22**. 161) modifiziert, indem sie statt des Kalis Kaliumacetat zusetzen, u. statt dessen kann man auch Chlorkalium anwenden. Die Methode NESSLER-BARTH, leichter in der Ausführung als die Methode BERTHELOT-FLEURIEU, giebt auch der Wahrheit näher liegende Resultate, u. die Unterschiede zu ihren Gunsten sind um so gröfser, je gröfser das Verhältnis der freien Weinsäure wird. Der Zusatz eines doppelten Volums Ätheralkohol (Methode BARTH) bewirkt keine gröfsere Annäherung der Resultate an die Wahrheit u. ist als unnötige Verschwendung von Reagenzien anzusehen. Für die Bestimmung der freien Weinsäure kann man am besten Chlorkalium anwenden. Dieses Verfahren ist das einfachste u. sicherste von allen. (Staz. **19**. 279—98. Sept. 1890.) SACHSSE.

Richard Hammerschmidt, *Zur Frage der Mehr- oder Wenigerdrehung der Zuckerarten und des Aggregatzustandes frisch gelöster Körper.* E. PARCUS und B. TOLLENS zogen aus ihrer obigen Gegenstand betr. Arbeit (**90**. I. 1054) die Schlüsse: 1. Das Verhältnis der Anfangsdrehung zur konstanten Enddrehung ist für die einzelnen Zuckerarten ein konstantes, für die verschiedenen Zuckerarten ein verschiedenes. 2. Die Abnahme, resp. Zunahme der Drehung findet in regelmäfsiger Weise statt, u. die Kurven erlauben, für jede Zeit nach der Lsg. (für 20°) die betreffende spezifische Drehung zu ermitteln. Als 3. Schlufs reiht Vf. folgenden an: Der Übergang aus der Anfangsdrehung in die konstante Enddrehung ist der Zeit nicht proportional, die in einer Minute sich vollziehende Zu-, resp. Abnahme des Drehungsvermögens nimmt mit der Zeit ab, so dafs sie sich schliefslich der Beobachtung gänzlich entzieht. Das Gesetz, nach welchem sich dieser Übergang vollzieht, hat Vf. aus den PARCUS- u. TOLLENS'schen Verss. abgeleitet u. in voller Übereinstimmung gefunden mit den bisher für die Multirotation gegebenen Erklärungen. Im Anschlusse daran hat Vf. noch einige wenig beachtete Multirotationen zweiter Ordnung in den Kreis seiner Betrachtungen gezogen u. eine allgemeine theoretische Erklärung der Veränderlichkeit der spez. Rotationen gel. Körper zu geben versucht. Das Gesetz leitet Vf., indem er vor der Hand von der krystallinischen u. der amorphen Form der Körper abstrahiert, wie folgt ab. Befindet sich die optisch aktive Substanz anfänglich beim Lösen in einem Zustande A mit der spez. Drehung $[\alpha]$, u. nach Eintritt der Konstanz der Drehung in dem Zustande B mit der spez. Drehung $[\beta]$, so ist das Drehungsvermögen beim Übergange aus A in B dasjenige eines Gemenges aus der im Zustande A u. der im Zustande B vorhandenen Substanz. Das Drehungsvermögen $[\gamma]$ des Gemenges von a Tln. eines Körpers A mit dem Drehungsvermögen $[\alpha]$ u. b Tln. eines Körpers B mit dem Drehungsvermögen $[\beta]$, ergiebt sich durch die Gleichung:

$$a\,[\alpha] + b\,[\beta] = (a + b)\,[\gamma];\ \text{ist}\ a + b = 1,\ \text{so ist}\ a\,[\alpha] + (1-a)\,[\beta] = \gamma;$$

daraus folgt: $a = \dfrac{[\gamma]-[\beta]}{[\alpha]-[\beta]}$. Hierin ist der Divisor $[\alpha]-[\beta]$ eine Konstante, während $[\gamma]-[\beta]$ mit der Zus. des Gemenges veränderlich ist. Setzt man für die spez. Drehungen $[\alpha]$, $[\beta]$ u. $[\gamma]$ die Ablenkung α, β u. γ ein, welche die Lsgg. gleicher Mengen der Substanzen, mit einer beliebigen Skala gemessen, bewirken, so ist:

$a = (\gamma - \beta)$. Konstante, d. h. der Gehalt des Gemenges an A ist proportional der Ablenkung des ganzen Gemenges vermindert um die Ablenkung, welche B zeigt, wenn sie allein an Stelle des Gemenges angewendet wird.

Die folgende Tabelle über die Beobachtungen von PARCUS u. TOLLENS, betr. die Multirotation des Milchzuckers einer Lsg. von 4,841 g in 100 ccm giebt in der vierten Spalte an, bis auf welchen Bruchteil sich die Substanzmenge A innerhalb zweier Beobachtungszeiten vermindert hat, wobei die Menge, welche bei der ersten der beiden aufeinander folgenden Beobachtungen vorhanden ist, jedesmal = 1 gesetzt worden ist.

Nr.	Zeit t in Minut.	Skalenteile γ	$\gamma-\beta$	Substanzmenge als Bruchteil der vorhergehenden Beobachtung	Mittel für gleiche Zeiten	Substanzmenge als Potenz der vorhergehenden Beobachtung
1	8	23,2	8,5	—		—
2	10	23,1	8,4	0,988		$0{,}994^{2}$
3	15	22,7	8,0	0,952 }	0,951	$0{,}989^{5}$
4	20	22,3	7,6	0,950 }		$0{,}920^{5}$
5	30	21,4	6,7	0,882		$0{,}987^{10}$
6	45	20,5	5,8	0,867 }	0,856	$0{,}989^{15}$
7	60	19,6	4,9	0,845 }		$0{,}989^{15}$
8	90	18,4	3,7	0,755 }		$0{,}991^{30}$
9	120	17,4	2,7	0,730 }	0,733	$0{,}989^{30}$
10	150	16,5	1,8	0,666 }		$0{,}986^{30}$
11	180	16,1	1,4	0,777 }		$0{,}991^{30}$
12	255	15,2	0,5	0,357		$0{,}986^{75}$
13	300	15,0	0,3	0,600		$0{,}989^{45}$
14	360	14,95	0,25			Mittel
15	420	14,90	0,2			der Grundgröſse
16	1440	14,70	0,0			0,9897

Aus Spalte 4 u. 5 ergiebt sich, daſs in gleichen Zeitabschnitten die Substanz im Zustande A um einen gleichbleibenden Bruchteil vermindert wird; für 5 Min. beträgt dieser 0,951, für 10 Min. $0{,}951^2 = 0{,}904$, für 15 Min. $0{,}951^3 = 0{,}860$ u. für 30 Min. $0{,}951^6 = 0{,}739$. Beobachtung u. Rechnung stimmen also sehr gut überein. Das Gesetz des Überganges aus A in B lautet: *Während die Zeiten in arithmetischer Reihe zunehmen, nimmt die Substanzmenge in geometrischer Reihe ab.* Ist die zur Zeit t_1 vorhandene Menge der Substanz im Zustande A mit a_1 bezeichnet, diejenige zur Zeit t_2 mit a_2, u. ist der Bruchteil, um welchen a_1 u. a_2 in 1 Min. verringert werden, k, so ist $a_1 = a_2 k^{t_1 - t_2}$. Setzt man für a_1 die proportionalen Differenzen $\gamma_1 - \beta$ u. $\gamma_2 - \beta$ ein u. nimmt t_2 als die Zeit bei Beginn des Versuches an, also $t_2 = 0$, so ist $\gamma_2 = \alpha$ und:

$$\gamma_1 - \beta = (\alpha - \beta) k^{t_1} \text{ oder: } \log(\gamma_1 - \beta) = \log(\alpha - \beta) + t_1 \log k.$$

log k ist stets negativ, da k eine Konstante zwischen 0 u. 1 ist, u. sei mit $-C$ bezeichnet; $\log(\alpha - \beta)$ ist für eine Versuchsreihe ebenfalls konstant, u. die Gleichung: $\log(\gamma_1 - \beta) = \log(\alpha - \beta) - C t_1$ stellt deshalb eine Gerade dar, u. betr. einer Beobachtungsreihe ergiebt sich: *daſs die Logarithmen der Differenz der beobachteten Ablenkung minus der konstanten Endablenkung der Zeit proportional abnehmen.* Wird die Konstante C mit $-10\,000$ multipliziert, so ist sie ihrer Form u. Bedeutung nach identisch mit der Inversionskonstanten der Zuckerlsgg. bei der Hydrolyse der Saccharose.

Das Gesetz kann in der Form, wie es bei der Inversion geschieht, wie folgt ausgesprochen werden: *Der in jedem Zeitelemente aus dem Zustande A in den Zustand B übergeführte Anteil des Körpers ist proportional der Menge der in der Lsg. vor-*

handenen Substanz im Zustande A. — Vf. erwähnt, daſs er nach Beendigung seiner Arbeit eine Mitteilung URECH's (B. 12. 2270) gefunden habe, worin dieser auf die Ähnlichkeit des Verlaufes der Birotation mit der Hydrolyse hinweist u. mittels einer anderen, aber mathematisch identischen Formel die Beobachtungen durch Rechnung prüft. Vf. hat die bekannten Multirotationen bei Milchzucker, Dextrose, Maltose, Galaktose, Arabinose und Xylose mit Hilfe seiner Formel nachgeprüft und zwischen Beobachtung und Rechnung im allgemeinen gute Übereinstimmung gefunden. Das Verhältnis von Anfangsdrehung zur Enddrehung giebt folgende Tabelle an:

Benennung der Lsg.	Spezifische Drehung im Zustande A	Spezifische Drehung im Zustande B	Verhältnis von Anfangsdrehung zur Enddrehung	
Dextrose I . . .	115,0	52,49	2,17 : 1	2 : 1
Dextrose II . . .	110,0	52,60	2,09 : 1	
Milchzucker I . .	85,6	52,53	1,63 : 1	5 : 3
Milchzucker II . .	86,9	52,53	1,70 : 1	
Galaktose I . . .	120,7	80,39	1,50 : 1	3 : 2
Galaktose II . . .	122,5	80,27	1,52 : 1	
Maltose I	116,0	136,96	0,846 : 1	5 : 6
Maltose II	120,9	136,87	0,883 : 1	
Maltose III . . .	117,7	136,75	0,860 : 1	
Arabinose I . . .	170,1	104,64	1,65 : 1	5 : 3
Arabinose II . . .	180,1	104,55	1,73 : 1	
Xylose I	97,86	19,31	5,07 : 1	5 : 1
Xylose II	91,0	19,22	4,74 : 1	

Die einfachen Zahlen in Spalte vier haben wenig Wert wegen des starken Einflusses der Lösungsmittel auf die spezifische Drehung. Auſser der Multirotation in frisch bereiteten Lsgg. ist noch eine andere, vom Vf. *Multirotation II. Ordnung* genannt, beobachtet worden, beim Verd. konz. Lsgg. von Invertzucker u. Dextrose von GUBBE, beim Sd. von Galaktoselsgg. von RINDELL und bei der Hydratisierung von Nikotin von PRIBRAM. Während die Multirotation I. Ordnung eines Körpers dadurch verursacht wird, daſs er im Zustande A noch optisch aktive Molekülkomplexe enthält, welche erst mit der Zeit in den amorphen Zustand B übergehen, beruht die Multirotation II. Ordnung auf Hydratbildung; der Zustand B ist demnach auch für Lsgg. verschiedener Konzentration nicht einheitlich, und der Übergang aus A in B folgt dem obigen Gesetze nicht. — Aus Betrachtungen über die Arbeiten PASTEUR's, EMIL FISCHER's, PARCUS u. TOLLENS', SCHMÖGER's u. ERDMANN's schlieſst Vf., daſs acht Modifikationen eines optisch aktiven Körpers in einer frisch bereiteten Lösung vorübergehend existenzfähig sein können:

Struktur des Körpers vor Beginn der Lsg.	Rotationserscheinung d. frisch bereiteten Lsg.
Rechtsdreh. Bau d. Mol. u. rechtsdreh. Bau d. Mol.-Krystalles	d.[1] Plusrotation
Rechtsdreh. Bau d. Mol. u. linksdreh. Bau d. Mol.-Krystalles	d. Minusrotation
Rechtsdreh. Bau d. Mol. u. rechtsdreh. u. linksdreh. Bau des Mol.-Kryst. im Gleichgewichte	Konstante d. Rotation
Linksdreh. Bau d. Mol. u. linksdreh. Bau d. Mol.-Krystalles	l.[2] Plusrotation
Linksdreh. Bau d. Mol. u. rechtsdreh. Bau d. Mol.-Krystalles	l. Minusrotation
Linksdreh. Bau d. Mol. u. links- u. rechtsdreh. Bau des Mol.-Kryst. im Gleichgewichte	Konstante l. Rotation
Links- u. rechtsdreh. Bau d. Mol. im Gleichgewichte . . .	inaktiv

[1] d. = dextro; [2] l. = laevo.

Hierzu kommen noch die beiden amorphen Modifikationen, bei denen Mol.-Krystalle nicht vorhanden sind u. infolge dessen nur d. oder l. Rotation beobachtet wird. — Vf. resumiert seine Arbeit in folgenden Sätzen: 1. Beim Übergang aus der Anfangs- in die Enddrehung ist die Menge der aus A in B übergeführten Substanz der Menge der in A vorhandenen Substanz jederzeit proportional und bildet einen stets gleichbleibenden Bruchteil derselben. 2. Die Multirotation ist eine physikalische Erscheinung, begründet durch den Zusammentritt der Moll. zu Mol.-Komplexen krystallischer u. optisch aktiver Bauart. 3. Ein einfaches Verhältnis zwischen Anfangs- u. Enddrehung ist nicht sicher festzustellen. 4. Multirotation tritt bei jedem Körper als Plus- u. Minusrotation auf u. entzieht sich der Beobachtung, wenn die betr. Modifikationen im Gleichgewichte vorhanden sind. 5. Amorphe Körper zeigen keine Multirotation. 6. Multirotationen, welche an Lsgg. beim Erhitzen oder Verd. auftreten, gründen sich auf Hydrat- oder Anhydridbildungen, also auf chem. Vorgänge. 7. Von jedem optisch aktiven Körper sind acht aktive und eine inaktive Modifikation denkbar. (ZRüb. 1890. 418. 939—59. Berlin. Lab. d. Ver. für Rüb.-Z.-Ind.) Hefelmann.

Patente.

Alkaline Reduktion Syndicate Limited, Hebburn-on-Tyne, England. *Wiedergewinnung von Natron aus natronhaltigen Schlacken.* Zur Wiedergewinnung des Natrons, welches in den von der Behandlung von Metallerzen, z. B. Bleiglanz, mit Natron herrührenden Schlacken enthalten ist, läfst man dieselben direkt aus dem Ofen in geschmolzenem Zustande in einen W. enthaltenden Behälter einlaufen, so dafs eine sofortige Lsg. aller löslichen Bestandteile der Schlacken, im besonderen des Schwefelnatriums, eintritt. Durch Einleiten von Kohlensäure wird aus der erhaltenen Lsg. das Natron als Dicarbonat abgeschieden. (Pbl. 11. 718. DRP. 52 536. 30/7. 89.)

C. Netto, Wallsend-on-Tyne, England. *Apparat zur Gewinnung von Alkalimetall.* Die Reduktion der Ätzalkalien oder Alkalicarbonate geschieht mittels Kohle in der Weise, dafs dem Reduktionsgemische nur so viel Luft zugeführt wird, wie für die zur Erzeugung der Reduktionstemperatur notwendige Verbrennung erforderlich ist, so dafs möglichst kein freier Sauerstoff, welcher die Alkalimetalldämpfe verbrennen würde, in dem Reduktionsraume vorhanden ist. Die Ausführung des Verfahrens geschieht entweder in einem Schacht- oder in einem Flammofen. (Pbl. 11. 718. DRP. 52 555. 30/6. 89.)

J. W. Dupré, Stafsfurt. *Darstellung von Kaliummagnesiumsulfat und Chlorkalium durch kombinierte Verarbeitung von Kainit, Sylvinit etc.* Kainitlösungen oder -Mutterlaugen werden ungefähr zu $^1/_3$—$^1/_2$ ihrer Gesamtmenge in der Siedehitze mit Sylvinit oder dem letzteren analogen Mischungen von Chlorkalium u. Chlornatrium behandelt, u. zwar am besten mit soviel Sylvinit, dafs auf 1 Mol. des zur Herstellung des gesamten Laugenquantums angewendeten Kainits 1 Mol. Chlorkalium kommt. Hierauf wird die vom ungelösten Steinsalze (event. Chlornatrium) geschiedene Lsg. mit dem Reste Kainitlsg. oder Mutterlauge versetzt; beim Erkalten scheidet sich Kaliummagnesiumsulfat fast frei von Chlorkalium aus, während das Chlorkalium durch Verdampfen der Mutterlaugen als Carnallit gewonnen wird. (Pbl. 11. 720. DRP. 53 237. 7/9. 89.)

Silesia, Verein chemischer Fabriken, Ida- & Marienhütte bei Saarau, Schlesien. *Nutzbarmachung des beim Aufschliefsen fluorhaltiger Phosphate auftretenden Fluorsiliciums durch Darstellung künstlichen Kryoliths.* Das beim Aufschliefsen fluorhaltiger Phosphate entwickelte Fluorsilicium wird durch W. in eine Lsg. von Kieselfluorwasserstoff übergeführt und letztere durch Behandlung mit Thonerdehydrat und kohlensauren oder kaustischen Alkalien in ein Gemisch von künstlichem Kryolith (Alkalialuminiumdoppelfluorid) und Kieselsäure umgewandelt. (Pbl. 11. 708. DRP. 53 045. 19/9. 89.)

Schlufs der Redaktion: den 6. Jan. 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band I. | No. 5. | 28. Januar.

Organische Chemie.

Alex. Crum Brown u. **James Walker**, *Elektrolytische Synthese zweibasischer Säuren.* (1. Abhandlung.) Wird eine Kaliumacetatlsg. elektrolytisch zers., so wandert K nach der Kathode und $CH_3.COO$ nach der Anode; ersteres giebt dann mit Lösungswasser KOH u. H, letztere Atomgruppe ($CH_3.COO$) dagegen bei verdünnten Lsgg. mit W. Essigsäure nach den Gleichungen:

$$CH_3.COO + HOH = CH_3.COOH + OH,$$
$$\text{resp. } 2CH_3.COO + H_2O = 2CH_3.COOH + O,$$

bei sehr konzentrierten Lsgg. aber infolge Einw. auf ein zweites Acetionmolekül: Kohlensäure, Äthan u. Methylacetat nach den Gleichungen:

$$\text{I. } 2CH_3.COO = CH_3.CH_3 + 2CO_2.$$
$$\text{II. } 2CH_3.COO = CH_3.COO.CH_3 + CO_2.$$

Bei höheren Fettsäuren können auch ungesättigte Prodd. gebildet werden, z. B. Äthylen aus einem Propionat:

$$\text{III. } 2.\ C_2H_5.COO = C_2H_4 + CO_2 + C_2H_5.COOH.$$

Der interessanteste Vorgang ist jedenfalls die Vereinigung zweier Alkylreste zu einem KW-stoff, wodurch die Synthese längerer Kohlenstoffketten bewirkt werden kann. Salze von dem Typus $R'OOC.R''.COOK$ (R' = ein einwertiges, R'' = ein zweiwertiges Alkoholradikal), verhalten sich elektrolytisch wie Salze einbasischer Säuren, da die Estergruppe elektrolytisch unwirksam ist. In konzentrierter Lsg. u. unter Anwendung von Platinelektroden liefert daher das Äthylkaliummalonat, dessen Anion die Gruppe $C_2H_5OOC.CH_2.COO$ ist, *Bernsteinsäurediäthylester*, nach der Gleichung:

$$2C_2H_5OCO.CH_2.COO = C_2H_5OCO.CH_2.CH_2.COOC_2H_5 + CO_2.$$

Aus dem Äthylkaliumsalz der Bernsteinsäure entsteht in analoger Weise *Adipinsäurediäthylester*, $C_2H_5OCO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COOC_2H_5$ (K. 240°, Fl.), aus welchem die *Adipinsäure*, $HOCO(CH_2)_4.CO_2H$ (F. 147° statt 148°), selbst dargestellt wurde. Der mittels Methylkaliumsuccinat durch Elektrolyse gewonnene *Adipinsäuredimethylester*, $C_8H_{14}O_4$, beginnt sich bei ca. 210° zu zersetzen. — Die Synthese der *Korksäure*, $HOCO(CH_2)_6.CO_2H$ (F. 138° statt 140°, federartige Krystalle), geschah durch Elektrolyse von Äthylkaliumglutarat, wobei zunächst der *Diäthylester* der *Korksäure*, $C_{12}H_{22}O_4$ (K. 265—275°, farbloses Öl), entsteht. — Die Elektrolyse des Äthylkaliumsalzes der Adipinsäure führte zur synthetischen *Sebacinsäure*, $HO.CO(CH_2)_8.CO_2H$ (F. 128° statt 127°, Blättchen aus W. u. A.), resp. zunächst zu deren *Diäthylester*, $C_{14}H_{26}O_4$ (K. 305° statt 307°, farbloses Öl). Die Dissociationskonstanten der synthetischen und der aus Ricinusöl gewonnenen Sebacinsäure stimmten völlig überein (K. 0,00272 0,00273). — Die Elektrolyse des Äthylkaliumsalzes der Korksäure ergab den *Diäthylester*, $C_{18}H_{34}O_4$ (F. 27°, weiße Krystallmasse), aus welchem Vff. die *n-Dodekandicarbonsäure*, $HO.CO(CH_2)_{12}.CO_2H$ (F. 123°, weiße, resp. durchsichtige Blättchen aus W. u. A.; sehr wl. in W., ll. in sd. A.), darstellten. Wegen der normalen Struktur der Korksäure ist auch die aus derselben erhaltene Dodekandicar-

bonsäure normal konstituiert. Die Alkalisalze der letzteren lösen sich in W. zu seifigen Lsgg., die Salze der Erdalkali und der Erdmetalle sind fast unl. in W. — In analoger Weise bewirkten Vff. aus dem Äthylkaliumsebacat die Synthese der *n-Dekahexandicarbonsäure*, HOCO.$(CH_2)_{16}$.COOH (F. 118°, zarte, durchsichtige Platten aus A., wl. in Ä., unl. in W.), deren normale Struktur sich aus der des Ausgangsmaterials ergiebt. Die Alkalisalze derselben sind l. in W., die übrigen Salze unl. Der *Diäthylester*, $C_{22}H_{42}O_4$ (weiſse Krystallmasse), schm. bei 43°. Bei Vergleichung der FF. ergiebt sich, daſs in der Malonsäurereihe die normalen Glieder mit paarer Zahl der Kohlenstoffatome einen mit zunehmendem Molekulargewicht absteigenden Schmelzpunkt aufweisen, u. kommt daher der von NÖRDLINGER (**90.** II. 427) beschriebenen Säure $HOCO(CH_2)_{10}CO_2H$ (?) wahrscheinlich die normale Struktur zu. — Bei obigen Elektrolysen benutzten Vff. einen gröſseren Ptatintiegel (4,8 cm hoch, 4,3 cm Durchmesser), der zugleich als Kathode diente. Die Anode war ein schneckenförmig gewundener, dicker Platindraht, dessen Windungen 1 cm von der Tiegelwand abstanden, wenn sie in die Lsg. eingesenkt waren. Die Elektrizitätsquelle war eine Batterie von 24 Sekundärzellen, die elektromotorische Kraft 12 Volt, die Stromintensität 3 bis 5 Ampère. Höhere Temperatur wirkt schädlich auf die Ausbeute, u. wurde deshalb der Tiegel mit flieſsendem k. W. umgeben. Die Konzentration der elektrolytischen Lsg. scheint am günstigsten bei 1,5—2 Tln. Estersalz auf 1 Tl. W. (A. **261.** 107 bis 128. 21/11. [12/11.] 90. Edinburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

H. Meslans, *Allylfluorid.* Zur Darst. läſst man Jodallyl tropfenweise auf trockenes Fluorsilber fallen, welches sich in einem kupfernen Gefäſse befindet, das mit einem aufsteigenden Kühler aus Blei verbunden ist. Das Allylfluorid entwickelt sich dabei gasförmig u. wird über eine Schicht auf 60° erhitztem Fluorsilber hinweg geleitet, um das mitgerissene Jodallyl zu entfernen. Das Allylfluorid ist ein Gas von Knoblauchgeruch u. einem brennenden Geschmacke, es entzündet sich leicht u. brennt mit ruſsender Flamme u. Bild. von HF-Dämpfen, bei +1° wird es flüssig. Es l. sich leicht in W. (1 Vol. W. l. $2^1/_2$ Vol. Gas bei 15°), A. l. bei 16° das 60fache u. Ä. das 100fache Volum des Gases. Die DD. des Gases ist 2,11, berechnet 2,10. Durch den elektrischen Funken wird das Gas rasch zers., es scheidet sich Kohlenstoff ab u. es bilden sich Acetylen u. HF. Erhitzt man Allylfluorid, so scheidet sich noch vor Dunkelrotglut ein reichlicher Nd. von Kohlenstoff ab. Nach dem Erkalten findet man, daſs das Volum sich wenig verändert hat, ein Teil des Gases wird nun von W. nicht mehr absorbiert u. enthält viel Äthylen, aber kein Acetylen. Die Einw. von Na auf Allylfluorid ist ganz von der auf Allyljodid oder Bromid verschieden. Das Na bedeckt sich mit Kohlenstoff, das Gas vermehrt sein Volum etwa um die Hälfte, ist von A. nur noch wenig absorbierbar u. enthält hauptsächlich Äthylen. Das Na hat Fluor aufgenommen. Mit krystallisiertem Silicium erhitzt, giebt das Fluorid dieselben Resultate wie mit Glas. Phosphor in einer Atmosphäre des Fluorids erhitzt, ist ohne Einw. Das Allylfluorid ist wie die anderen Fluoräther schwierig verseifbar, mit wss. Kali erhitzt, findet keine Veränderung statt, nur sehr langsam tritt eine solche mit alkoh. Kali ein, Kalk- u. Barytwasser sind ohne schnelle Einw. Ammoniakalisches Kupferchlorür l. das Fluorid leicht, Ammoniak allein l. nicht, Kupferchlorid in salzsaurer Lsg. absorbiert eine beträchtliche Menge des Fluorids, wobei sich ein weiſslichgelber Nd. abscheidet u. ein Öl von Knoblauchsgeruch auftritt, welches Allylchlorid zu sein scheint. (Cr. **111.** 882—83. [8/12.* 90.].) SACHSSE.

A. Körner, *Über Untersuchung von Oleïn.* Zur Isolierung des unverseifbaren Teiles des Oleïns verfährt Vf. folgendermaſsen: 3—4 g Oleïn werden mit etwas mehr als der nötigen Menge $^1/_{10}$—$^1/_2$ normaler alkoh. KOH-Lsg. verseift, mit viel ausgeglühtem Sande vermischt, zur Trockene gebracht u. die trockene M. in einem 300 bis 400 ccm-Kölbchen mit 150 ccm h. Ä., event. unter Zusatz von etwas A. gel. Zu

dieser Lsg. giebt man eine äther. Lsg. von $HgCl_2$ (2,42 Tle. $HgCl_2$ auf 1 Tl. angewandtes KOH), nötigenfalls unter Zusatz von A. Fettsaures Hg scheidet sich voluminös ab. Nach dem Absitzen des Nd. filtriert man die klare Lsg. von dem Bodensatze in einen 500 ccm-Kolben ab, wäscht den Rückstand noch drei- bis viermal mit 30—40 ccm Ä. nach u. destilliert den Ä. bis auf ca. 30 ccm ab. Der Rückstand wird in einer Porzellanschale zur Trockene verdampft, die trockene M. mit je 10 ccm k. PAe. (K. unter 50°) vier- bis fünfmal ausgezogen u. die filtrierte PAe.-Lsg. in einem geräumigen, tief ins Wasserbad eingesenkten Porzellantiegel eingedampft u. gewogen. Das Resultat „wird", wie Vf. sich ausdrückt, auf 2—3% mit dem durch Titration gefundenen übereinstimmen; Belegverss. hat Vf. nicht angestellt. Vf. bemerkt, dafs sich oft nach Tagen oder Wochen noch fettsaures Hg aus dem isolierten unverseifbaren Teile des Oleïns abscheidet. (DCh. 5. 402.) HEFELMANN.

Philipp Löhr, *Über Alkylverbindungen des Kadmiums und des Magnesiums.* Sowohl Kadmium als auch Magnesium setzen sich mit den Jodiden der Alkoholradikale um, wobei hauptsächlich das Jodid des Metalles neben Kohlenwasserstoffen u. sehr geringen Mengen der Metallalkylverbb. entstehen. Der Umsatz erfolgt um so leichter, je gröfser das Alkoholradikal ist, u. mufs derselbe bei Methyljodid und Magnesium durch Zusatz von Essigester eingeleitet werden. An Kohlenwasserstoffen entstehen bei Methyljodid hauptsächlich Dimethyl u. kein Olefin, bei Äthyl- u. Propyljodid geringere Mengen höherer Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich Äthan, resp. Propan u. die entsprechenden wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe. Die Metallalkylverbb. scheinen sich unmittelbar aus dem Metall u. dem organischen Jodid zu bilden u. nicht, wie beim Zink, aus dem zuerst entstehenden Alkyljodid des Metalles, da sie durch Erhitzen nicht in Jodid u. Alkylverb. gespalten werden. Die Verbb. des Kadmiums mit den Alkoholradikalen Methyl, Äthyl u. Propyl sind zwar existenzfähig, lassen sich jedoch nur in geringer Menge nach den bei Zink u. Quecksilber erfolgreichen Methoden gewinnen, da statt ihrer Metall u. Kohlenwasserstoffe entstehen. Das in einiger Menge durch andauerndes Erhitzen (110°) von Kadmium mit Methyljodid im geschlossenen evakuierten Rohre u. Abdestillieren im trockenen Kohlensäurestrome erhaltene *Kadmiumdimethyl*, $Cd(CH_3)_2$ (K. 104—105° bei 738 mm), ist eine schwere, wasserhelle Fl. von höchst unangenehmem, knoblauchartigem Geruche u. metallischem Geschmacke. Es ist nicht selbstentzündlich bei gewöhnlicher Temperatur, brennt mit leuchtender, rufsender Flamme unter Ausstofsen von dunkelgrünen, resp. dunkelbraunroten Kadmiumoxydwolken, oxydiert sich an der Luft äufserst schnell zu Kadmiummethylat, $Cd(OCH_3)_2$ (weifse Masse), reagiert sehr heftig mit W. u. verd. Säuren unter Entwickelung von Methan nach den Gleichungen:

$Cd(CH_3)_2 + 2H_2O = Cd(OH)_2 + 2CH_4$ u. $Cd(CH_3)_2 + 2HCl = CdCl_2 + 2CH_4$.

Das Kadmiumdimethyl gleicht in seinem Verhalten mehr dem Zink- als dem Quecksilberdimethyl, siedet aber höher als beide. Kadmiumdiäthyl u. Kadmiumdipropyl entstehen in analoger Rk. u. wurden an ihrem widerlichen Geruche erkannt. Kadmiumalkyle aus den entsprechenden Quecksilberverbb. u. Kadmiummetall oder aus den Zinkverbb. u. CdJ_2 zu gewinnen, gelang nicht. Die Magnesiumalkylverbb. sind feste, nicht flüchtige Körper, welche sowohl, gemischt oder verbunden mit MgJ_2, beim Erhitzen aus den Alkyljodiden u. metallischem Magnesium, als auch aus Magnesiumfeile u. der Methyl- u. Äthylverb. des Quecksilbers, resp. des Zinks bei 130° unter Abscheidung dieser Metalle gewonnen werden. Magnesiumdimethyl, $Mg(CH_3)_2$, ist eine graugelbe, Magnesiumdiäthyl, $Mg(C_2H_5)_2$, eine gelbgraue Substanz, beide entzünden sich von selbst an der Luft u. verbrennen auch in Kohlensäure, der sie also den Sauerstoff zu entziehen vermögen. Die Propylverb., ein weifses, sehr bald sich gelb färbendes Prod., erglimmte ebenfalls an der Luft sehr leicht, reagiert wie die Homologen heftig mit W. u. erwies sich als ein Gemenge von MgJ_2 mit Magnesiumpropyljodid. Schliefslich wurde festgestellt, dafs Kadmiumdimethyl in einer Kälte-

mischung aus Eis u. Kochsalz, u. die Verbb. des Zinks u. des Quecksilbers mit den Alkoholradikalen in fester Kohlensäure erstarren, also ebenfalls wie die Magnesiumalkylverbb. fest erhalten werden können. (A. **261.** 48—87. 21/11. [8/8.] 90. Tübingen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

René Ferry, *Untersuchungen über die Zuckerarten in den Pilzen* (vgl. **90.** II. 908). Nach den an 82 verschiedenen Pilzen (Ascomyceten u. Basidiomyceten) ausgeführten Unterss. ist in den fleischigen Fruchtkörpern der gröfseren Pilze Mannit sehr verbreitet. Vf. fand diese Verb. bei ca. 90% der unters. Arten. Viel seltener liefs sich dagegen Trehalose nachweisen. Auch konnte nur bei einer Anzahl von Arten die Ggw. von CuO reduzierenden Stoffen festgestellt werden. Bei mehreren Amanitaarten fand Vf. beträchtliche Mengen von Chlorkalium. (Rev. Mycol. 1890. 136—40; CBk. **8.** 621.) PROSKAUER.

F. A. Flückiger, *Über das Suberin und die Zellen des Korkes.* Zur Erkennung der chemischen Natur des Korkes sind schon verschiedene Unterss. angestellt worden, u. sind hervorzuheben die Arbeiten von BRUGNATELLI (1787, Darst. der Korksäure), von HÖHNEL (1877, über Korkgewebe), von KÜGLER (1884, Suberin fetthaltig, Isolierung von Phellonsäure, Stearinsäure u. Glycerin aus dem Korke), und von GILSON (Strafsburg 1890). Nach HÖHNEL haben die benachbarten Zellen des Korkgewebes eine gemeinsame Wand (Mittellamelle, stark verholzte Cellulose), und die an letztere anstofsenden Zellen haben weiter eine Suberinlamelle (zum Teil aus Cellulose bestehend), u. eine doppelte Cellulosewand. GILSON erhielt folgende Resultate: 1. *Suberin* ist der Teil des Korkgewebes, welcher unl. ist in neutralen Fll., konz. Schwefelsäure u. Kupferoxydammoniak, ferner l. ist in alkoh. Kalilauge und mit HNO_3 Korksäure u. andere Fettsäuren (l. in Ä., A.) liefert. Die Suberinlamelle der Korkzellen von Quercus Suber wird nach Behandlung mit wss. Kalilauge bei Zusatz von Jodzink rotviolett, was durch die *Phellonsäure*, $C_{22}H_{43}O_3$ (F. 95—96°, mikroskopische Nadeln aus sd. Chlf.), welche durch alkoh. Kali weggenommen werden kann, bewirkt wird. Letztere liefert das *Kaliumsalz*, $C_{22}H_{42}O_3K$ (körnig, krystallinisch, beim Kochen mit W. kleisterartig), u. geht u. a. beim Erhitzen (180°, 10 Stdn.) in das *Anhydrid*, $C_{44}H_{84}O_5$ (F. 102°) über. 2. Die Suberinlamelle ist weder bei Quercus Suber, noch bei Ulmus suberosa mit Cellulose versehen. 3. Die Einlagerung von Fett ist als Ursache der auffallenden Eigenart des Korkes wohl naheliegend (s. o. KÜGLER), scheint aber in dem Korke nicht vorhanden zu sein, da sich dasselbe weder durch Lösungsmittel herausziehen, noch selbst bei 290° ausschmelzen läfst. In welcher Form Glycerin im Korke vorkommt, ist dann allerdings nicht erklärt, und wäre zu untersuchen, ob die Glycerinester der Phellonsäure u. der noch vom Vf. gefundenen *Phloionsäure*, $C_{22}H_{44}O_8$ (?) (F. 62—63°, Nadeln aus sd. W., l. in A.), und der *Suberinsäure*, $C_{17}H_{30}O_3$ (Fl., beim Erhitzen unter Luftabschlufs in eine feste, durchsichtige, elastische Masse, wahrscheinlich polymere Säure, übergehend), nicht ganz andere Eigenschaften als die Fette besitzen. Die drei Säuren wurden vom Vf. mittels alkoh. Kalilauge aus dem Eichenkorke gewonnen, u. zwar 44% Rohsäure, bestehend aus hauptsächlich Suberinsäure, einigen Prozenten Phellonsäure u. geringen Mengen von Phloionsäure. (Ar. **228.** 690—700. 29/12. [3/11.] 90. Strafsburg. Pharm. Inst. d. Univ.) WACHTER.

Max Pfrenger, *Die Phenole des Birkenholzteers.* Das Birkenteeröl, oleum betulini äthereum rectificatum (bezogen von SCHIMMEL & Co. in Leipzig), ein braungelbes, lichtbrechendes Öl (D^{15}. 0,956, Rk. sauer, Geruch nach russischem Juchtenleder), wurde zur Darst. des *Birkenholzteerkreosots* zunächst mittels Sodalsg. von den Säuren befreit, dann die Phenole aus demselben durch Behandeln mit Kalilauge u. Versetzen der Phenylate mit verd. Schwefelsäure gewonnen. Nach wiederholten Destillationen erhielt Vf. ein fast farbloses, stark lichtbrechendes *Kreosot* (K. 181 bis

225°), welches durch fraktionierte Dest. folgende Fraktionen ergab: K. 181—191°, K. 191—200°, K. 200—205°, K. 206—211°, K. 218—224°. Gefunden wurden in denselben: Spuren von Phenol, ferner Kresol, $C_6H_4(CH_3)(OH)$, Guajakol, $C_6H_4(OCH_3)(OH)$, Xylenol, $C_6H_3(CH_3)^1(CH_3)^3(OH)^4$, u. Kreosol, $C_6H_3(CH_3)^1(OCH_3)^3(OH)^4$, und zwar Guajakol u. Kreosol in der Hauptmenge. Wie im Buchenholzkreosot sind demnach auch hier zwei Reihen homologer Phenole vorhanden, deren Mengen je nach der Beschaffenheit des Holzes u. der Destillationsverfahren verschieden sein werden. Ein Vergleich dieser Resultate mit denen der Unters. von Buchenholzkreosot zeigt völlige Übereinstimmung der beiden Kreosote; ein Vergleich hinsichtlich der quantitativen Verhältnisse steht jedoch noch wegen der bei Buchenholzkreosot fehlenden Zahlen aus. (Ar. **228**. 713—19. 29/12. [4/11.] 90.) Wachter.

Charles Lauth, *Derivate des Dimethylanilins.* Das Dimethylanilin giebt mit verschiedenen Oxydationsmitteln bekanntlich Pariser Violett. Wendet man aber Bleisuperoxyd an, so erhält man Tetramethylbenzidin, $C_{16}H_{20}N_2$, wobei der Kern C_6H_5 angegriffen wird, während bei der Bildung von Pariser Violett die CH_3-Gruppe oxydiert wird. Durch weitere Einw. von oxydierenden Mitteln (PbO_2, Fe_2Cl_6, Dichromat, Luft) giebt das Tetramethylbenzidin u. seine Salze einen grünen Farbstoff, welcher indessen sehr unbeständig ist, nur im Zustande eines Salzes bestehen kann u. leicht in eine weiße Substanz übergeht. Die Analyse der grünen, krystallisierten Substanz führte zu der Formel $C_{16}H_{21}ClN_2O$. Die weiße Verb., welche entweder von selbst oder durch chemische Einw. daraus entsteht, ist nichts weiter als Tetramethylbenzidin. Die folgende Gleichung versinnlicht diese Umwandlung:

$$C_{16}H_{21}ClN_2O + NaHO = NaCl + C_{16}H_{20}N_2 + H_2O + O.$$

Der in dieser Gleichung auftretende Sauerstoff ist aktiv u. wurde durch Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen, oder er veranlaßte die Entstehung von einer kleinen Menge einer wachsartigen Substanz, welche jedenfalls ein Umwandlungsprod. des Tetramethylbenzidins ist, aber nicht näher untersucht wurde. (Cr. **111**. 886—88. [8/12.* 90.]) Sachsse.

R. Woy, *Über das Terpen der Massoyrinde.* Vf. wendet sich gegen die von Wallach (**90**. II. 514) hinsichtlich des in der Massoyrinde aufgefundenen Massoyen auf Grund von Unterss. gemachte Äußerung, daß das Massoyen Woy's ein Gemenge von Pinen, Dipenten und Limonen mit vielleicht einem neuen Terpen sei. Pinen wurde wegen der geringen Menge u. der Destillationsart zwar übersehen, konnte aber wegen seines K. 160° nicht in der Fraktion 172°, welche allein Vf. für das neue Terpen ansprach, vorhanden sein. Die Verschiedenheit des Massoyen von Limonen war vom Vf. (**90**. I. 536) durch das verschiedene Verhalten beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre, durch das verschiedene optische Verhalten, durch die verschiedenen KK. der Terpene u. die verschiedenen FF. der Tetrabromadditionsprodd. festgestellt worden. Das von Wallach erhaltene Dipentenbromid (F. 123°) kann von aus Massoyen durch Inversion (mittels Essigsäure) entstandenen Dipenten herrühren. Wallach isolierte nicht die Fraktion 172°, seine Verss. sagen so gut wie nichts über die Eigenschaften des Terpens (K. 172°) aus u. beweisen nicht klar, ob Massoyen wirklich ein neues Terpen oder mit Limonen identisch ist. Die Unters. wird fortgesetzt. (Ar. **228**. 687—90. 29/12. [2/11.] 90.) Wachter.

P. Cazeneuve, *Ein Phenolsäurederivat des Camphers.* Als Prod. der Einw. von Schwefelsäure auf Monochlorcampher bildet sich nach früheren Mitteilungen des Vfs. (**90**. I. 1025) das Amethylcamphophenolsulfon, $C_9H_{12}(SO_2)(OH)_2O$. Neben dieser Verb. bildet sich, wie Vf. jetzt gefunden hat, eine mit dem genannten Körper isomere Verb. von saurer Natur, $C_9H_{12}(SO_2.OH)(OH)O$. Man behandelt den Monochlorcampher mit seinem sechsfachen Gewichte konz. Schwefelsäure bei 50° während

30 Stdn. u. gießt die M. dann in k. W. Nach dem Filtrieren wird in der Wärme mit Ba-Carbonat gesättigt u. zur Krystallisation eingedampft. Das neutrale Amethylcamphophenolsulfon krystallisiert mit dem Barytsalze der isomeren Säure, von welchem sich das erstere durch seine Schwerlöslichkeit in A. von 70° trennen läßt. Das Barytsalz bildet im reinen Zustande fettig anzufühlende Krystalle, die daraus dargestellte Säure ist farblos, sirupförmig, von bitterem u. adstringierendem Geschmacke, sll. in W., A. u. Ä., ohne Einw. auf das polarisierte Licht. Die Formel des Barytsalzes ist $[C_9H_{12}(SO_2.O)OH.O]_2Ba$.

Die Säure $C_9H_{12}(SO_2.OH)(OH)O$ enthält in der Gruppe $SO_2.OH$ eine mit den Phenolsulfonsäuren vergleichbare Gruppe u. außerdem die OH-Gruppe. Sowohl die Säure selbst als das Barytsalz färben Eisenchlorid prachtvoll blau. Das Barytsalz wird durch Barytwasser gefällt, u. man erhält einen unl. Körper $[C_9H_{12}(SO_2.O)]_2Ba.OOBa.O_2$. Kocht man dieses Barytsalz mit Essigsäureanhydrid, so erhält man ein Acetylderivat, welches krystallisiert u. auf Eisenchlorid ohne Einw. ist. Seine Formel ist $[C_9H_{12}(SO_2.O)]_2Ba[OC_2H_3OO]_2$. Kali verseift diesen Ä. u. regeneriert die Eisen bleuende Phenolsulfonsäure.

Die Säure, welche Vf. *Amethylcamphophenolschwefelsäure* nennt, fällt Chinin, Cinchonin, Brucin u. Strychnin aus den Salzlsgg., aber nicht Morphin. Sie reduziert in der Siedehitze Goldchlorid, Platinchlorid u. ammoniakalische Silbernitratlsg., letztere langsam. Sie fällt ferner Leim, aber nicht Stärkelsg., auch Kalkwasser wird nicht gefällt, wohl aber Barytwasser, wie oben gesagt. Die Tannine, welche Säurephenole sind, verhalten sich ähnlich. (Cr. **111**. 743—45. [17/11.* 90.].) SACHSSE.

P. Cazeneuve, *Die vom Campher derivierenden Sulfophenole*. Vf. berichtet in dieser Mitteilung über das Amethylcamphophenolsulfon (**90**. I. 1025), die Amethylcamphophenolschwefelsäure (s. vorst. Ref.), welche zugleich Phenol- u. Säurefunktion hat, u. endlich über einen dritten u. vierten Körper, welche sich gleichzeitig mit den genannten bei Einw. von konz. Schwefelsäure auf Monochlorcampher bilden, die *Camphophenoltrischwefelsäure* u. die *Camphophenolschwefelsäure*. Die Menge der ersteren, welche sich bildet, wird vermehrt, wenn die Rk. der Schwefelsäure auf den Monochlorcampher bei 70° unter Einleitung eines trockenen Luftstromes in die Fl. erfolgt. Die Camphophenoltrischwefelsäure bildet einen nicht krystallisierbaren Sirup, der die meisten Eigenschaften der Amethylcamphophenolschwefelsäure zeigt, sich aber von dieser dadurch unterscheidet, daß er Eisenchlorid nicht blau, sondern schön violett färbt, u. daß das Barytsalz nicht durch Barytwasser gefällt wird. Die Formel des Barytsalzes ist wahrscheinlich $C_{10}H_{12}(SO_2.O)_2Ba(SO_2.OOBa)(OH)_4O$, in welcher allerdings die Anzahl der OH-Gruppen rein hypothetisch ist.

Die *Camphophenolschwefelsäure* bildet ein nicht krystallisierendes Barytsalz und ist in freiem Zustande selbst sirupförmig. Eisenchlorid wird stark blau gefärbt, von Essigsäureanhydrid wird die Säure lebhaft angegriffen. Diese Säure entsteht in um so größerer Menge, je mehr man das Erhitzen des Monochlorcamphers mit Schwefelsäure verlängert. 50-stündiges Erhitzen bei 80° giebt eine größere Menge, während die der anderen Prodd. sich vermindert. Es entwickelt sich viel schweflige Säure zusammen mit HCl u. Chlormethyl. Vf. hat das Barytsalz dieser Säure analysiert u. giebt demselben einstweilen die Formel $[(C_9H_{16}SO_2.O)_2BaO_{14}]_3SO_2$. Eine andere, ebenfalls als *Camphophenolschwefelsäure* vom Vf. bezeichnete Säure ist ganz verschieden von der vorigen u. entsteht durch Erhitzen des Monochlorcamphers mit seinem sechsfachen Gewichte Schwefelsäure $^1/_2$ Stde. lang auf dem Wasserbade. Das Barytsalz dieser Säure krystallisiert u. bläut Eisenchlorid sehr stark, seine Formel ist $(C_{10}H_{14}SO_2.O)_2Ba(OHO)_2$. Diese Säure bildet sich nur in sehr kleinen Mengen. (BPar. [3.] **4**. 715—24. 5/12. 90.) SACHSSE.

O. Hesse, *Zur Kenntnis der Alkaloide der Belladonna*. In der Belladonna, resp.

im Rohbelladonnin wurden bis jetzt folgende Alkaloide gefunden: Atropin, Belladonnin, Hyoscyamin, Hyoscin u. deren Zersetzungsprodd. Tropin, Pseudotropin u. Tropasäure. Das Oxytropin ist nach Verss. von MERLING u. nach Vf. als Zersetzungsprod. des Belladonnins aufzugeben. Vf. fand bei Unters. des Rohatropins, welches aus einer Belladonnawurzel gewonnen worden war, ein neues Alkaloid, das *Atropamin*, $C_{17}H_{21}NO_2$ eine bei gegen 60° leicht bewegliche, geruchlose, wasserhelle Fl. (ll. in Ä., Chlf., A., Bzl., wl. in PAe., W.). Man gewinnt dasselbe durch Lösen der in der Mutterlauge des Atropins enthaltenen Alkaloide in Essigsäure und Vermischen dieser Lsg. mit Kochsalz bis zur entstehenden milchigen Trübung als auskrystallisierendes, salzsaures Salz (s. u.). Die alkoh. Lsg. desselben schmeckt bitter, bläut rotes Lackmuspapier, neutralisiert Säuren zu krystallisierenden Salzen. Solche sind u. a.: 1. *Salzsaures Salz*, $C_{17}H_{21}NO_2.HCl$ (F. 236°, farbl., atlasglänzende Blättchen, l. in h. W., wl. in A.); 2. *Chloroplatinat*, $(C_{17}H_{21}NO_2)_2PtCl_6H_2$, rötlichgelbe Nadeln; 3. *Chloroaurat*, $C_{17}H_{21}NO_2.AuCl_4H$ (F. 112°, gelbe Blättchen); 4. HBr-*Salz*, (F. 230°, farbl. Blättchen, ll. in h. W.). Atropamin besitzt keine mydriatische Wirkung (Erweiterung der Pupille) und wirkt schädlich. Es geht in Belladonnin über: a. Beim Stehen seines mit etwas Salzsäure befeuchteten HCl-Salzes am Sonnenlichte, b. beim Verdunsten der Sulfatlösung, c. beim Auflösen in kalter, konz. Schwefelsäure, d. beim Kochen mit Barytw., Salzsäure oder verd. Schwefelsäure, e. am besten beim Erwärmen (80°) von salzsaurem Atropin mit mäſsig konz. Salzsäure. Das so erhaltene *Belladonnin*, $C_{17}H_{21}NO_2$, gab ein *Chloroplatinat*, $(C_{17}H_{21}NO_2)_2PtCl_6H_2 + 3H_2O$ (amorph, blaſsgelb, wl. in h. W.), u. ein *Goldsalz* (F. über 120°, gelb, amorph). — Atropamin, resp. Belladonnin lieferten a. beim Erhitzen (100°, Einschmelzrohr) mit rauchender Salzsäure als Zersetzungsprodd.: *Pseudotropin*, $C_8H_{15}NO$ (Platindoppelsalz, F. 186°) u. *Atropasäure*, $C_9H_8O_2$ (F. 107°), nach der Gleichung: $C_{17}H_{21}NO_2 + H_2O = C_8H_{15}NO + C_9H_8O_2$, b. beim Erhitzen (ca. 80°, 10 Tage) der alkoh. Lsg. mit Barythydrat oder beim Kochen mit mäſsig konzentr. Salzsäure als Prodd.: *Pseudotropin*, $C_8H_{15}NO$ u. zwei *amorphe* Säuren, $C_9H_{10}O_3$ u. $C_9H_8O_2$, welche zu den Zimmtsäuren in naher Beziehung zu stehen scheinen, da sie beim Erwärmen Bittermandelöl entstehen lassen. Diese Zers. erfolgt nach den Gleichungen:

$$\text{I. } C_{17}H_{21}NO_2 + 2H_2O = C_8H_{15}NO + C_9H_{10}O_3$$
$$\text{II. } C_{17}H_{21}NO_2 + H_2O = C_8H_{15}NO + C_9H_8O_2.$$

Auch etwas Atropasäure scheint hierbei, wie bei Einw. von rauchender Salzsäure, nebenher gebildet zu werden. — Das Atropamin steht in demselben Verhältnis zu Hyoscin, wie das Apoatropin zu Atropin. Atropamin ist kein ständiger Bestandteil der Belladonna und scheint sich sein Vorkommen nur auf die Wurzeln zu beschränken. — Der Gehalt der Belladonna an Atropin ist groſsen Schwankungen unterworfen, u. enthielt nach Vf. z. B. eine ältere Wurzel viel Hyoscyamin, aber kein Atropin, während nach E. SCHMIDT ältere Wurzeln neben viel Hyoscyamin wenig Atropin u. junge Wurzeln gar kein Atropin enthielten. Das Kraut von kultivierter Belladonna enthielt dagegen fast ausschlieſslich Atropin. (A. **261**. 87—107. 21/11. [11/10.] 90.) WACHTER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

E. Salkowski, *Fermentative Prozesse in den Geweben*. Der Vortrag, welchen Vf. über diesen Gegenstand gehalten hat, bringt vieles, was in dieser Zeitschrift bereits nach anderen Quellen mitgeteilt worden ist. Wir verweisen daher auf diese früheren Referate (**90**. II. 524; **89**. I. 591; II. 259) u. tragen hier nur das nach, was als neu erscheint. Wenn man amylumfreie Preſshefe einige Tage mit Chloroformwasser digeriert, so tritt keine Selbstgärung ein, sondern es bildet sich eine an-

sehnliche Menge eines linksdrehenden, gärungsfähigen Zuckers, wahrscheinlich Lävulose. Die Quellen dieses Zuckers sind die Kohlehydrate der Hefe, von welchen sich *Hefegummi*, *Hefecellulose* u. ein glykogenartiger Körper unterscheiden lassen, welcher unter gewissen Bedingungen aus der Cellulose entsteht. Der Hefegummi läfst sich durch Fällung des wss. oder alkal. Hefeauszuges durch FEHLING'sche Lsg. darstellen (vergl. **89.** I. 591). Die Hefecellulose erhält man als Rest der Erschöpfung der Hefe mit einer Reihe von Reagenzien, unter denen jedoch die Säuren ausgeschlossen sind, da sie sehr leicht Zucker bilden. Dieser Zucker ist rechtsdrehend u. gärungsfähig. Die Hefecellulose ist nach ihrem Verhalten zu verdünnten Säuren vollkommen verschieden von der gewöhnlichen Cellulose. Es wäre nach dem Vf. vielleicht zweckmäfsig, für diejenigen celluloseartigen Körper, welche sich in Säuren leicht unter Zuckerbild. auflösen, einen anderen Namen zu wählen, etwa Membranin (die Endung „ose" ist unzweckmäfsig, weil sie den Zuckerarten reserviert bleiben mufs). Kocht man die Hefecellulose anhaltend mit W., so geht sie teilweise in Lsg. Durch langdauernde Behandlung wurde etwa die Hälfte gel., A. fällt aus dieser Lsg. einen Körper, der in der Jodrk. etc. vollkommen mit dem tierischen Glykogen übereinstimmt, stark rechtsdreht, mit Säure gärungsfähigen Zucker bildet, übrigens aber nicht mit dem tierischen Glykogen identisch ist. Der glykogenartige Körper aus Hefe läfst sich nämlich durch Erhitzen auf 130°, nachdem vorher etwas angefeuchtet war, wiederum teilweise in Cellulose überführen. (DBR. 1890. 554—57. 24/12. [28/3.*] 90.) SACHSSE.

P. Grützner, *Über Fermente im Harn.* Vf. giebt eine zusammenfassende Übersicht über die bisher vorliegenden Unterss. des Vorkommens von Fermenten im Harne: das diastatische Ferment ist von verschiedenen Forschern im Harne nachgewiesen worden (**91.** I. 185). Vf. verfährt zum Nachweise dieses Fermentes ähnlich wie WITTICH. Man legt eine saubere Fibrinflocke oder fein zerkleinertes Fibrin, welches man in Glycerin aufbewahrt hat, einige Stunden lang in den betreffenden Harn, wäscht das Fibrin mit W. ab und legt es in Stärkekleister. Das Fibrin ist nämlich im stande, sich mit Fermenten zu überladen. Ist in wenigen Stunden bei Körpertemperatur ein Teil der Stärke in Zucker verwandelt, so ist ein positiver Schlufs gestattet. — Das Pepsin weist man nach, indem man den Harn in entsprechender Verd. mit HCl mit Fibrin zusammenbringt und letzteres verdauen läfst. Menschen- und Hundeharn verhalten sich gleichmäfsig, Kaninchenharn ist frei, bezw. sehr arm an Pepsin. Am reichsten an diesem Fermente ist der Hungerharn, bezw. Morgenharn. Die Armut des Harnes nach der Hauptmahlzeit zeigt, dafs, wenn ungemein grofse Mengen von Pepsin von der freien Oberfläche der Magen- u. Darmschleimhaut aus zur Resorption gelangen, diese im Harne nicht erscheinen. Der bei weitem gröfste Teil aller Fermente wird also vor und nach der Resorption zerstört, oder er wird vielleicht teilweise wieder an den Ort seines Ursprunges gebracht u. dort zu nochmaliger weiterer Benutzung deponiert. — Labferment oder Chymosin sind in äufserst geringer Menge im Harne vorhanden. Der Lab ist ein äufserst vergänglicher Stoff und wird durch Alkalien viel schneller zerstört als das Pepsin. Trypsin wird man für gewöhnlich im Harne nicht antreffen, weil es nicht blofs von den verschiedenen Körpersäften, sondern auch vom Harne selbst, namentlich wenn er sauer ist, zerstört wird. Wenn man stündlich entleerten Harn oder nach vollständiger Entleerung der Blase diejenigen Harnmengen prüft, die man nach einigen Minuten von neuem entleeren kann, so vermag man Spuren von tryptischem Fermente aufzufinden. Man weist es am besten durch Einlegen von mit Magdalarot gefärbtem Fibrin nach; wenn letzteres sich in den geringsten Spuren auflöst, tritt dann Rotfärbung der Fl. ein. Unter pathologischen Umständen tritt auch Trypsin in nicht geringen Mengen im Urin auf.

Unter physiologischen Bedingungen beherbergt unser Organismus niemals irgendwie

nennenswerte Mengen freier Fermente im Blute oder in der Lymphe. Die Fermente gelangen gar nicht in irgend erheblichen Mengen bis in den allgemeinen Kreislauf, u. sobald auch nur kleine Mengen der Zerstörung entgehen, werden sie schnell aus dem Körper entfernt. Kursieren sie im Blute, so wirken sie giftig. (DMW. **17.** 10—13. Tübingen.) PROSKAUER.

Justyn Karliński, *Eine Vorrichtung zum Filtrieren eines vollständig klaren Agar-Agars.* Die Methode ist eine Modifikation der früheren von JAKOBY (CBk. **3.** 536) angegebenen, welche auf dem Durchpressen des noch flüssigen Agars durch Kompression der Luft durch eine Schicht Watte beruht. Statt der Glastrichter benutzt Vf. Blechcylinder, welche wie Heifswassertrichter konstruiert sind. (CBk. **8.** 643—45. Nov. [Aug.] 1890. Stolai.) PROSKAUER.

Pfuhl, *Über ein an der Untersuchungsstation des Garnisonlazarets Cassel übliches Verfahren zum Versande von Wasserproben für die bakteriologische Untersuchung.* Es ist nicht immer möglich, die bakteriologische Untersuchung möglichst unmittelbar nach der Entnahme auszuführen. In solchen Fällen wird man die Wasserproben einem mehr oder minder langen Transporte auszusetzen haben, wobei bekanntlich, namentlich während der wärmeren Jahreszeit, das W. sich in bakteriologischer Beziehung ändert. Der neue Apparat soll es möglich machen, auch Wasserproben auf weitere Strecken hin behufs Unters. auf Bakterien zu versenden. Er besteht aus einem Wasserbehältnis von ungefähr 10 cm langen u. 2,5 cm Durchmesser haltenden Glasröhren, welche einen flachen Boden haben und am anderen Ende ca. 6—8 cm lang zu einer nicht zu schwachen Kapillare ausgezogen sind. Durch Erhitzen werden die Röhren keimfrei gemacht u. in diesem Stadium, also noch heifs, sofort zugeschmolzen. Ungefähr 1 cm vom Ende wird die Kapillare rechtwinklig umgebogen. Behufs Füllung mit dem zu unters. W. wird die vorher durch eine Spiritusflamme gezogene, wieder abgekühlte Spitze der Kapillare unter der Wasseroberfläche mittels sterilisierter Pincette oder Scheere abgebrochen. Bei Pumpbrunnen oder Wasserleitungen kann die Spitze des Röhrchens direkt in den Ausflufsstrahl gehalten werden. Nach der Füllung schmilzt man die Kapillare wieder zu. Zum Transport werden die Röhren in Zinkblechhülsen sorgfältig verpackt u. diese wieder in einen Eiskasten eingesetzt, worin sie mittels „Schuhen" festgehalten werden. So kann, das Ganze noch in eine Holzkiste verpackt u. das W. versandt werden. Eine Anweisung zur Entnahme von W. für die bakteriol. Unters. wird stets bei Versendung der Kiste an den Entnahmeort mitgegeben. (CBk. **8.** 645—51. Cassel.) PROSKAUER.

Robert Müncke, *Ein neuer Apparat zum Sterilisieren mit strömendem Wasserdampfe bei geringem Überdrucke u. anhaltender Temperatur von 101—102° im Innern des Arbeitsraumes, mit Vorrichtung zum Trocknen der sterilisierten Gegenstände.* Der Apparat ist der veränderte OSTWALD'sche Dampfsterilisator, welcher eine cylindrisch runde, liegende Form erhalten hat. Aus dem unter dem eigentlichen Sterilisationsraume befindlichen Wasserkessel entströmt der Dampf zunächst in den Mantel des doppelwandigen Apparates ein, durchstreicht von oben nach unten die zu sterilisierenden Objekte und gelangt durch ein Rohr in ein mit W. gefülltes Gefäfs. An dem letzteren Rohre ist ein verstellbarer Hahn zur Regulierung der Spannung im inneren Raume angebracht. Zum Trocknen der Objekte wird durch ein Ventil der Dampf vom Innenraume abgesperrt u. durch ein anderes Rohr abgeleitet. (CBk. **8.** 615—16. Berlin.) PROSKAUER.

M. W. Beyerinck, *Über Leuchtbakterien.* Vf. stellt alles, was über Leuchtbakterien durch die Litteratur bekannt geworden ist, und seine eigenen Verss. zusammen. Zunächst giebt er eine Übersicht über die bis jetzt bekannten Arten von Leuchtbakterien, unter denen er sechs unterscheidet. Die auf phosphoreszierenden Seefischen gefundenen Bakterien, welche die Gelatine nicht verflüssigen, gehören

zu zwei scharf charakterisierten Arten; Vf. nennt sie Photobakter. Pflügeri Ludw. u. Photobakt. phosphorescens. Ersterer leuchtet am intensivsten unter allen Leuchtbakterien. Beide machen im Seew. Bewegungen, vergären Lävulose u. Glykose unter Entwickelung gleicher Mengen von H u. CO_2. Maltose verhält sich dem Ph. phosphor. gegenüber ebenso, der Ph. Pflügeri assimiliert die Maltose nicht. Ein zweites Paar Leuchtbakterien, welches der Ostsee entstammt, hat die Namen Photobakt. Fischeri u. balticum erhalten. Ersterer wird in seinem Leuchtvermögen durch die Ggw. von sehr geringen Mengen Rohrzucker in der Gelatine sehr vermehrt, gröfsere Mengen desselben (von 0,5 $^0/_0$ ab) verringern das Leuchten und das Wachstum der Bakterien. Photobakt. balticum ist dagegen unempfindlich gegen Rohrzucker. Alle vier Arten sind am besten in Fischabkochung mit Meerw., dem 1 $^0/_0$ Glycerin, $^1/_2$ Asparagin u. 8 $^0/_0$ Gelatine zugesetzt werden, zu kultivieren. Das dritte Paar, Photobakt. indicum aus dem Westindischen Meere u. Ph. luminosum aus der Nordsee, gleichen in vieler Beziehung den Fäulnisspirillen und Proteusformen. Auch die letzten beiden sind gegen Zucker in der Nährlösung sehr empfindlich.

Das Prinzip der Untersuchungsmethoden beruht auf der Benutzung von „Leuchtnährstoffen", welche das Leuchtvermögen anzuregen im stande sind (**89**. II. 461). Die Leuchtbakterien besitzen ein hohes Reduktionsvermögen u. zers. Indigblau u. Salpeter. Die Vergärung des Zuckers bei den beiden zuerst genannten Arten geschieht nur in Ggw. von Pepton und Sauerstoff, wobei letzterer in einem durch die Bakterien gebundenen Zustand sich befinden kann. Nach Verbrauch dieses Sauerstoffes hört die Gärung ganz auf und damit die Lichtentwickelung, wohl aber kann das Wachstum der Kolonieen auch ohne ihn von statten gehen. Ein Übermafs von freiem O sistiert die Gärung, was sich leicht durch Vermengen der Nährgelatine mit etwas H_2O_2 bewirken läfst. Die Leuchtbakterien machen daraus O frei, nach dessen völligem Verschwinden erst CO_2 u. H auftritt. Das Photob. phosphorescens wächst in Fischmeerwasserabkochung, die 1 $^0/_0$ Pepton und 2 $^0/_0$ Glycerin enthält, schnell; letzteres, sowie Asparagin, fördert das Wachstum ungemein. Enthält eine Fisch-Meerwasser-Peptongelatine Glycerin und Asparagin, so entsteht anfänglich eine schlechte, nach einigen Tagen erst wieder brauchbar werdende Kultur. Gut hergerichtete Plattenkulturen sind chemisch so empfindlich, dafs sie auf viele Stoffe schon nach einigen Sekunden reagieren, insbesondere auf Lävulose u. Glykose. Das Photob. phosphoresc. u. Pflügeri erfordern sowohl zur Lichtentwickelung als auch zum Wachstum die Ggw. eines peptonartigen Stoffes, der den N-Bedarf zu decken hat, u. eines zweiten Stoffes, der nicht N-frei zu sein braucht, als C-Quelle. Photob. luminosum u. indicum erfordern zu ihrer Ernährung allein Pepton und eiweifsartige Stoffe, welche sie durch ihre kräftigen proteolytischen Enzyme peptonisieren; man kann letztere daher als Peptonbakterien bezeichnen. Sie scheiden eine geringe Menge Diastase ab. Zieht man Streifen dieser Bakterien auf stärkehaltige Fisch-Meerwassergelatine, so difundiert aus dem stark verflüssigten Streifen Diastase, und bei Übergiefsen mit einer Jodlösung entstehen beiderseits von dem verflüssigten Streifen farblose Grenzbänder auf dem blauen Grunde der Gelatine. Vf. bespricht „die plastischen Äquivalente bei den Peptonkohlenstoffmikroben"; er versteht darunter das Äquivalentverhältnis zwischen jenen Peptonen u. einem Stoff, welcher damit Wachstum u. Lichtwirkung hervorruft. Vf. bezeichnet dies Verhältnis überhaupt als „plastisches Äquivalent". Dasselbe läfst sich für die einzelnen Leuchtnährstoffe, wie Glycerin, Zucker, org. Säuren, Amide in Bezug auf die einzelnen Bakteriensorten feststellen. Sie können unter Umständen eine Verdunklung des Leuchtbodens verursachen. Vf. hat ferner die Wirkung verschiedener Stoffe auf die Phosphoreszens unters., beschreibt die Ernährung des Photob. indicum und luminosum und glaubt, dafs die Phosphoreszenz an die Bakterienzelle selbst gebunden sei u. in einer Lebensfunktion der letzteren bestehe. Die Lichtentwickelung hängt mit dem Übergange der Peptone des Nährbodens in organisierten

lebenden Stoff zusammen. Das Bakterienlicht besitzt keine biologische Bedeutung u. beruht nicht auf einer Symbiose verschiedener Meertiere (z. B. Pholas).

Das verschiedene Verhalten des Ph. phosphoreszenz und Pflügeri der Maltose gegenüber benutzt Vf. zur Lsg. physiologischer Fragen, z. B. zur Feststellung, ob bei diastatischen Prozessen Glykose oder Maltose als Prod. auftritt. Wird eine Mischung von Meerwasser-Peptongelatine mit 0,25% Stärke das eine Mal mit Ph. phosphor., das andere Mal mit Ph. Pflügeri geimpft, so bleibt in den leuchtenden Platten die Stärke unverändert. Bringt man auf die Platte Präparate, die Diastase enthalten, so diffundiert diese in die Gelatine nach allen Seiten hin und invertiert die Stärke in Zucker u. Dextrin. Dabei ergiebt sich nun Folgendes: Bei Verwendung von Maltose, Dextrose, Pankreasdiastase, Ptyalin, Nephrozymose, Amylobakterdiastase, Diastase von den Fruchtwänden von Cytisus Laburnum, von auskeimendem Buchweizen, Mirabilis Jalapa, Mais treten auf dem Phosphoreszensgrund bald Lichtbilder auf, dagegen nicht bei Ph. Pflügeri. Diese Diastasesorten erzeugen mithin keine Glykose. Ebenso lassen sich invertierende Enzyme (Hefe etc.) dadurch differenzieren. Die Peptonphotobakterien scheiden dem Trypsin identische oder nahe verwandte Enzyme ab. (Mededeel. Koningl. Akad. van Wetensch. Afdeel. Naturk. [2.] **7.** 239—302. Amsterdam; CBk. **8.** 616—21. 651—58.) PROSKAUER.

E. Czaplewzki, *Zum Nachweise der Tuberkelbacillen im Sputum.* Die Arbeit bringt eine kritische Behandlung der verschiedenen Färbungsmethoden von Tuberkelbacillen im Sputum u. besonders des KÜHNE'schen Verfahrens (**90.** II. 565). Die vom Verf. verfolgte Methode ist folgende: Mit einem aus einer Platinnadel gehämmerten Spatelchen wird ein Partikelchen des Sputums auf dem Deckglase möglichst dünn verrieben, an der Luft oder in möglichster Entfernung von der Flamme getrocknet u. durch dreimaliges Durchziehen durch die Flamme fixiert. Jene gelblichen Bröckel im Sputum, auf die man vorschriftsmäfsig fahnden soll, sind gar nicht so häufig u. kommen wohl nur bei ausgesprochener Kavernenbildung vor. Die wss. Partikeln des Sputums vermeidet man. Das Präparat mit der beschickten Seite nach oben wird mittels des Tropfenzähler mit soviel Carbolfuchsin beschickt, dafs die Fl. bis zum Rande reicht, ohne abzufliefsen. Man erhitzt dann das Präparat bis zum schwachen, gleichmäfsigen K. über kleiner Flamme, wobei man Sorge trägt, dafs das Deckglas stets mit Fl. bedeckt bleibt. Dann läfst man das überschüssige Carbolfuchsin abtropfen u. badet sofort (ohne Abspülen!) das Präparat ca. 6—10 mal hintereinander in einer konz. alkoh. Lsg. von Fluoresceïn u. Methylenblau (KÜHNE), indem man es eintaucht u. die Fl. immer wieder langsam über die Oberfläche des Deckglases nach sich zu abfliefsen läfst. Dasselbe wiederholt man 10—12 mal in einer konz. alkoh. Lsg. von Methylenblau, spült schnell in reinem W. ab, legt das Deckgläschen sofort mit der beschickten Seite auf einen reinen Objektträger, drückt das überflüssige W. mit Fliefspapier ab, entfernt Farbstoffniederschläge mit einem feuchten reinen Tuche u. giebt schliefslich einen Tropfen Cedernöl auf die reine Rückseite. Hiermit ist das Präparat zur mikroskopischen Beobachtung fertig. Hauptsache ist, das Sputum sehr gut zu verreiben. Die Tuberkelbacillen erscheinen bei richtigem Gelingen des Präparates allein rot, alles übrige — mit Ausnahme gewisser Sporen —, sowie die sonstigen Bacillen u. Kokken blau. (CBk. **8.** 685—94. 717—26. [Sept. 90.] Görbersdorf.) PROSKAUER.

Heidenhain, *Über Milchsterilisation durch Wasserstoffsuperoxyd.* Aufgekochte Milch wird durch einen 10%igen Zusatz von H_2O_2 keimfrei gemacht u. bleibt steril. Rohe Milch wird durch dieselbe Menge H_2O_2 3—8 Tage vor Gärung geschützt und scheint namentlich in den ersten drei Tagen für Kinder völlig genufsfähig zu bleiben. Ein stärkerer Zusatz von H_2O_2, der wahrscheinlich noch längere Zeit vor Zersetzung schützen würde, scheint sich zu verbieten, da im H_2O_2 stets, selbst in dem medizi-

nalen, gröſsere oder kleinere Mengen $BaCl_2$ vorkommen. [Beim Überchusse von H_2SO_4, der in jedem Wasserstoffsuperoxydpräparate vorhanden ist? Ref.] (CBk. **8.** 695. [18/10. 90.] Cöslin.) PROSKAUER.

Karlinski, *Untersuchungen über das Vorkommen der Typhusbacillen im Harn.* In 21 unter 44 Fällen war das Resultat der Unters. des Harns auf Typhusbacillen ein positives, u. zwar in jenen, in welchen retraktiles Eiweiſs im Harn nachgewiesen werden konnte. Bei vorübergehender Albuminurie fehlten die Typhusbacillen regelmäſsig. Letztere lassen sich oft im Harn (schon am dritten Tage) früher als im Kote nachweisen, in welchem sie nie vor dem neunten Tage konstatiert werden konnten. Da ferner die Unters. des Harns auf Typhusbacillen leichter ist, als diejenige des Kotes, so spricht Vf. einer diagnostischen Unters. des Harns das Wort. Die Vermehrung der Typhusbacillen im eiweiſshaltigen Harn ist ferner zwar eine unregelmäſsige, aber ständige, bei 39° C. viel gröſsere, als bei 32°. In zwei ikterischen eiweiſshaltigen Harnen waren sie bei 36° bereits nach 5 Tagen abgestorben. In zwei Proben eiweiſshaltigen Harns, welchem die gleiche Menge eines sterilen Harns beigegeben wurde, hielten sich die Typhusbacillen 170 Tage lang. (Prager Med. W. 1890. Nr. 35 u. 36; CBk. **8.** 702.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

M. Siegfried, *Hämoglobin.* Bei der Bestimmung des Sauerstoffes im Blute nach der Methode von SCHÜTZENBERGER findet man stets beträchtlich mehr O als durch Auspumpen. Um über die Frage nach dem wahren O-Gehalte des Blutes völlige Klarheit zu gewinnen, bemühte sich Vf., eine Methode zu finden, welche, frei von den Fehlerquellen, welche in dem Operieren in einer H-Atmosphäre mit luftfreiem W. liegen, ein scharfes Erkennen der Endreaktion ermöglicht. Während bei der Methode von SCHÜTZENBERGER das Blut mit Indigkarmin, das man mit Hydrosulfit reduziert, titriert wird, ging Vf. davon aus, es direkt mit Hydrosulfit zu reduzieren u. als Indikator das höchst empfindliche Reagens auf freien O, das Spektrum des Hämoglobins selbst zu nehmen. Den zu diesem Zwecke benutzten Titrierapparat, sowie das Verfahren beschreibt Vf. ausführlich u. erläutert durch Abbildungen.

Zu den Analysen wurde durch Schlagen an der Luft defibriniertes Blut von Hunden verwendet. Der Versuch 1 ergab: Sauerstoff, durch Hydrosulfit bestimmt, 7,6—7,9%, durch Auspumpen u. Bestimmung im Eudiometer 16,1%. Diese groſse Differenz ist nur auf zwei Wegen erklärlich: Entweder enthält die das Reduktionsspektrum zeigende Blutlsg. noch erhebliche Mengen O, oder die Titerstellung der Hydrosulfitlsg. war falsch. Letzteres ist nicht anzunehmen, u. überdies lieſs sich die Frage in dem vorliegenden Falle durch den Nachweis entscheiden, daſs die Differenz des durch Auspumpen u. Titrieren gefundenen O wirklich noch im Blute vorhanden war. Durch diese Verss. ist also bewiesen, daſs durch Reduktion von Oxyhämoglobin mit Hydrosulfit bis zum Verschwinden der Oxyhämoglobinstreifen nur ein Teil des auspumpbaren O verschwindet. Es bleibt daher nur die Annahme übrig, daſs das Oxyhämoglobin zunächst zu einem Pseudohämoglobin, welches noch locker gebundenen O besitzt, reduziert wird, u. daſs dieses Pseudohämoglobin weiter reduziert wird, ohne sein Spektrum zu verändern. Hingegen muſs man annehmen, daſs sich bei der Oxydation völlig reduzierten Hämoglobins durch O, wenigstens teilweise, sofort Oxyhämoglobin bildet, sonst würde bei Zutritt kleiner O-Mengen nicht das Spektrum des Oxyhämoglobins sichtbar werden. Deshalb bleibt auch beim Reduzieren des Blutes durch Auspumpen das Spektrum des Oxyhämoglobins erhalten, bis die letzten Spuren O geschwunden sind, denn wenn auch in diesem Falle jedenfalls zunächst das Pseudohämoglobin entsteht, so nimmt dieses trotz des niedrigen

O-Druckes Sauerstoff auf u. bildet Oxyhämoglobin. Durch Hydrosulfit wird zunächst der mechanisch gelöste O entfernt, sodann wird dem Oxyhämoglobin O entzogen, ohne daſs dieser vorher frei wird. Ebenso wie aus Kupferoxyd durch Hydrosulfit zunächst Kupferoxydul, u. erst bei gröſserem Überschusse des Reduktionsmittels u. längerem Stehen Kupfer gebildet wird, entsteht aus Oxyhämoglobin als Zwischenstufe zwischen dem Hämoglobin das Pseudohämoglobin.

Aus den Verss. des Vfs. folgt weiter, daſs von dem im venösen Blute noch enthaltenen O ein Teil im Pseudohämoglobin gebunden ist. Die Reduktion des Blutes im Organismus verläuft in ähnlicher Weise, wie durch Hydrosulfit. Es ist also wahrscheinlich, daſs die O-Entziehung durch reduzierende Substanzen in der geschlossenen Blutbahn selbst erfolgt, ohne daſs O vorher frei wird. (DBR. 1890. 385—400. 24/12. 90. Leipzig. Physiol. Inst.) SACHSSE.

A. Slosse, *Der Harn nach Unterbindung der drei Darmarterien.* Wenn die drei Darmarterien, Coeliaca u. Mesaraicae, des Säugetieres unterbunden sind, so flieſst bekanntlich der Strom in den nicht verödeten Zweigen der Aorta in unveränderter Stärke weiter. Deshalb wird voraussichtlich die Niere leistungsfähig bleiben u. Harn aus einem Blute bilden, dessen Zus. von der Leber nicht beeinfluſst wurde. Vf. hat daher auf LUDWIG's Veranlassung geprüft, ob sich auf diesem Wege am lebenden Hunde die für die Harnstoffbildung bedeutsame Thatsache bestätigen u. erweitern lasse, welche v. SCHRÖDER (vergl. **90.** II. 401) an der künstlich durchbluteten Leber festgestellt hatte. Der Annahme, daſs der Harnstoff in der Leber zusammengefügt werde, widersprechen die Verss. des Vfs. nicht, aber sie bringen ihr auch keine einfache Bestätigung. Denn der Eingriff, welchen die Unterbindung der drei Arterien bewirkt, geht über die Grenzen der Leber hinaus im anatomischen u. funktionellen Gebiete. Wie die Unterbindung auſser der Leber noch Milz, Pankreas u. den ganzen Darm aus dem Strome schaltet, so erzeugt sie auch neben der Verminderung der Harnstoffausscheidung ein besonderes Gift u. das Auftreten der sonst im krankhaften Harn erscheinenden Albumose. (DBR. 1890. 482—88. 24/12. 90. Leipzig. Physiol. Inst.) SACHSSE.

A. Slosse, *Künstliche Verarmung der Leber an Glykogen.* Gelegentlich seiner Verss. über die Abhängigkeit der Harnabsonderung von dem Blutstrome durch den Darmkanal u. seine Drüsen (s. vorst. Ref.) fand Vf. die Leber der operierten Hunde wiederholt frei von Glykogen. Der Grund dieses Befundes scheint nach den Verss. des Vfs. der zu sein, daſs die ihres Blutstromes beraubte Leber innerhalb des lebenden Tieres weit rascher als im toten den Gehalt an Glykogen einbüſst. Worin die Ursache der Verschiedenheit liegt, bleibt dunkel. (DBR. 1890. Suppl.-Bd. 162—63. 24/12. 90. Leipzig. Physiol. Inst.) SACHSSE.

A. Slosse, *Die Atemgröſse des Darmes und seiner Drüsen.* Zu den Mitteln, um die Atemgröſse der einzelnen Gewebe und Organe kennen zu lernen, gehören auch Unterbindungen einzelner Arterienstämme. Nach einem derartigen Eingriff wird in dem vorher bestandenen Verkehr an Gas ein Ausfall zu erwarten sein, weil das ausgeschaltete Gebiet vom Blute nichts mehr empfangen und ihm nichts mehr abgeben kann. Vf. teilt einige derartige Verss. mit. Die Bestimmung der Atemgase geschah zuerst am unversehrten Tiere, dann unmittelbar nachdem die Operation vollführt war, darauf noch ein drittes Mal, so daſs spätestens $1^1/_2$ Stunde nach der Unterbindung der Arterien die Messung der Atemgröſse abgeschlossen war. Bei zwei Verss. zeigte der O-Verbrauch und die CO_2-Entwickelung nach der Unterbindung im Vergleiche mit der Zeit vorher einen bedeutenden Fehlbetrag, bei dem dritten Vers. war die Atemgröſse vor der Unterbindung dagegen kleiner, ohne daſs ganz bestimmte Ursachen zur Erklärung angegeben werden könnten. (DBR. 1890. Supplement-Band. 164—67. 24/12. Leipzig. Physiol. Inst.) SACHSSE.

J. Gad und **J. F. Heymans**, *Das Myelin, die myelinhaltigen und myelinlosen Nervenfasern.* Diejenigen Substanzen, welchen die myelinhaltigen Nervenfasern ihren Namen verdanken, sind bisher weder morphologisch, noch chemisch definiert. Faſst man die bisherigen Unterss. zusammen, so würde die Myelinscheide der Nervenfasern, abgesehen von extraktiven Stoffen und Albuminen, bestehen aus dem Neurokeratin (vgl. **90**. I. 831), dem Cholesterin, einem oder zwei phosphorfreien Substanzen (Protagon, Lecithin) und aus einer phosphorfreien Substanz (Cerebrin). Soll man nun Myelin die Gesamtheit dieser Substanzen nennen, oder soll man vielmehr diesen Namen einer derselben vorbehalten? Alles, was man aus den vorliegenden Unterss. über die Myelinscheide entnehmen kann, sind die beiden folgenden allgemein anerkannten Eigenschaften: sich mit Osmiumsäure schwarz zu färben u. im W. die Myelinformation zu geben. Mit Hilfe chemischer Methoden haben Vff. versucht, die Substanz zu bestimmen, welche diese beiden fundamentalen Eigenschaften der Myelinscheide besitzen. Auf Grund ihrer Beobachtungen kommen Vff. zu der Auffassung, daſs das Phänomen der Myelinformationen an den Nervenfasern auf der Quellung des Lecithins der Myelinscheide beruht, einer Quellung, welche für gewöhnlich mit der Bildung von Niederschlagsmembranen einhergeht. Es gehört dies in dieselbe Klasse von Erscheinungen, wie sie der Leim unter gewissen Bedingungen darbietet. Die auſser dem Lecithin in der Myelinscheide vorkommenden Substanzen spielen bei diesen Erscheinungen teils eine passive, teils eine die Wirkung des W. modifizierende Rolle. Das Myelin kommt nach den Analysen auch in den Ganglienzellen fast in gleicher Menge u. in anderen histologischen Elementen des Organismus vor. Diese Elemente bringen unter gewöhnlichen Bedingungen keine Myelinformationen hervor und schwärzen sich nicht unter Bedingungen, unter denen es die Nervenfasern thun. Man kann hieraus schlieſsen, daſs das Lecithin der Nerven sich in einem anderen Zustande befindet, als das Lecithin der anderen Gewebe, und man kann vielleicht sagen, daſs in letzteren das Lecithin im Zustande festerer chemischer Bindung sei, während es in den Nervenfasern entweder frei oder höchstens derart gebunden ist, daſs es die Fähigkeit, sich mit Osmiumsäure zu schwärzen, bewahrt hat, u. daſs es durch die einfache Einw. von W. frei wird. Man muſs also schlieſsen: Myelin ist Lecithin im freien Zustande oder in loser chemischer Bindung.

Nachdem Vff. sonach die Ausdrücke myelinhaltig u. myelinfrei scharf definiert haben, treten sie an die Frage heran, ob es auch myelinfreie Nervenfasern giebt. Die Unters. dieser Frage fällt etwas auſserhalb des Gebietes dieser Zeitschrift, und wir bemerken daher nur, daſs Vff. auf Grund allgemein anerkannter Ansichten und auf Grund eigener Unterss. Nervenfasern annehmen mit myelinhaltiger Markscheide mit und ohne SCHWANN'sche Scheide, Nervenfasern mit myelinfreier Markscheide ohne SCHWANN'sche Scheide und freie Axencylinder. (DBR. 1890. 530—50. 24/12. Berlin. Physiol. Inst.) SACHSSE.

Immanuel Munk, *Muskelarbeit und Eiweiſszerfall.* Durch eine Reihe sorgfältiger Unterss. war der bestimmte Nachweis erbracht worden, daſs die 24-stündige N-Ausscheidung auch bei angestrengter Arbeit ebenso groſs oder nur wenig gröſser ist, als caeteris paribus bei Ruhe, daſs dagegen die CO_2-Ausscheidung und O-Aufnahme an den Arbeitstagen bis um 70% gesteigert ist, daſs somit bei Muskelarbeit vorherrschend N-freie Bestandteile des Körpers (Glykogen, Fett) oder der Nahrung (Fette, Kohlehydrate) zerstört werden. Solange genügende Mengen N-freier Stoffe, seien sie im Körper aufgespeichert oder mit der Nahrung zugeführt, zur Verfügung stehen, zehren die Muskeln bei der Arbeit vorherrschend von diesem Vorrate, u. erst, wenn derselbe erschöpft ist, wird das Eiweiſs angegriffen. Zu durchaus anderen Ergebnissen, welche sich der alten LIEBIG'schen Anschauung nähern, der zufolge in der Eiweiſszers. die Quelle der Muskelkraft gelegen sein sollte, ist jüngst ARGUTINSKY (**90**. I. 598) gelangt. Vf. kritisiert die Verss. des genannten Autors u. kommt zu

dem Schlusse, dafs dieselben nicht dazu angethan sind, unsere bisherigen, auf exakter Grundlage ruhenden Anschauungen über den Einflufs der Arbeit auf den Stoffumsatz zu erschüttern. Es bleibt bis auf weiteres dabei, dafs die Muskelarbeit vorherrschend u. zunächst auf Kosten N-freier Substanzen erfolgt und erst, wenn solche nicht zur Verfügung stehen, oder Dyspnoe bei der Arbeit mitspielt, das Eiweifs angegriffen wird. (DBR. 1890. 557—63. [28/3.].) SACHSSE.

Immanuel Munk, *Die Spaltung und Resorption der Fette.* Nachdem Vf. bereits vor Jahren die Überzeugung gewonnen hatte, dafs selbst erst um 60° schm. Fette beim Hunde zu einem kleinen Bruchteile resorbiert werden, hat derselbe im Verein mit ROSENSTEIN an einer Patientin mit Lymphfistel, durch welche, wie früher gezeigt, nach Fettgenufs die überwiegende Menge des resorbierten Fettes nach aufsen gelangt, die Verss. mit hochschmelzenden Fetten wieder aufgenommen. Etwa 17 Stunden nach Aufnahme der letzten fetthaltigen Nahrung nahm die Patientin 20 g Walrat ein. Schon in der dritten Stunde danach nahm der Fettgehalt der Lymphe zu, erreichte in der sechsten seinen Höhepunkt u. sank allmählich bis zur 13. Stunde fast bis auf den Wert des nüchternen Zustandes. Im ganzen erschienen in der chylösen Lymphe 14% der verabreichten Fettmenge wieder. Das Chylusfett enthielt zufolge der Unters. keinen Walrat, u. damit war bewiesen, dafs der zur Resorption gelangte Anteil des Walrats im Darm in Palmitinsäure und Cetylalkohol gespalten, erstere resorbiert, mit Glycerin synthetisch zu Palmitin umgebildet und als solches in den Chylus übergetreten ist, daher das entschiedene Überwiegen von Palmitin im Fette der chylösen Lymphe. Bei Hunden wurde das Walrat trotz seines hohen F. noch besser, bis 51—69% resorbiert, von dem durch den Kot ausgestofsenen Walrat war nur wenig, $^1/_{16}$, gespalten. Bei Digestion von Walrat mit Pankreasbrei bei 40° unter Ausschlufs der Fäulnis wurde in 8—24 Stunden $^1/_4$—$^1/_3$ soviel vom Walrat gespalten, als von möglichst neutralem Öle.

Im Anschlufs hieran hat Vf. auch das Verhalten des von LIEBREICH zur Verfügung gestellten Ölsäureamyläthers untersucht. Auch hier ergab sich, dafs der Ölsäureamyläther zum Teil im Darme gespalten wird, wobei die so freigewordene Ölsäure resorbiert u. mit Glycerin synthetisch zu Oleïn umgebildet wird, welches als solches in den Chylus übertritt. Von der abgespaltenen Ölsäure war hier sehr bemerkenswerter Weise etwa $^1/_4$ der gesamten Menge der Synthese entgangen und in Form freier Ölsäure durch die Zellen in den Chylus übergewandert. Bei Digestion von Ölsäureamyläther mit Pankreasbrei unter Thymolzusatz bei 40° erwiesen sich 12% bereits nach 6 Stdn. gespalten. (DBR. 1890. 581—82. 24/12. [20/6.*].) SACHSSE.

Immanuel Munk, *Wirkungen der Seifen im Tierkörper.* Gelegentlich seiner Verss. über den Einflufs der festen Fettsäuren auf den Fettverbrauch im Körper machte Vf. die Beobachtung, dafs die Natronsalze der festen Fettsäuren die Herzthätigkeit in eigentümlicher Weise schädigen. Wurde einem künstlich ventilierten Kaninchen zu 1—2 Tropfen in der Minute, innerhalb 30—45 Minuten 4—6 ccm Seifenlösung (ölsaures Natron), entsprechend 0,11—0,14 g Ölsäure pro Körperkilogramm, injiziert, so kam es regelmäfsig binnen kurzem, ungeachtet sorgfältig unterhaltener, künstlicher Atmung, zum Herzstillstande bei praller Füllung aller Herzhöhlen, bei kleineren Gaben trat wenigstens Schädigung der Herzthätigkeit ein. Kontrollversuche mit flüchtigen Fettsäuren (buttersaures Natron) lehrten, dafs von ihnen selbst 5—7 mal gröfsere Gaben als von dem ölsauren Natron die Herzthätigkeit nicht schädigten, im Gegenteile wurden die Herzschläge danach etwas häufiger u. fühlbar kräftiger. Spontan atmende Kaninchen gingen eher durch noch kleinere Gaben von Natronseifen unter Krämpfen zu Grunde. Diese Wirkung der wasserlöslichen Natronseifen hat nun Vf. durch Verss. an Hunden genauer verfolgt, denen die Seifen in die V. jugularis, bezw. in einen Ast der V. saphena oder cruralis ein-

gespritzt wurde. Nach den Beobachtungen kann es als sicher gelten, dafs die Natronseifen ihre Herzwirkung durch Herabsetzung der Erregbarkeit u. schliefsliche Lähmung der intracardialen, excito-motorischen Herzganglien entfalten, während das regulatorische Nervensystem, das Herzhemmungszentrum in der Med. oblong., daran unbeteiligt ist.

Die Übertragung dieser Beobachtungen auf die im Darm resorbierten Seifen ist dann erst möglich, wenn sich nachweisen läfst, dafs auch die durch die Pfortaderwurzel eintretenden Seifen, die, um in den allgemeinen Kreislauf zu gelangen, erst die Leber durchsetzen müssen, die nämliche Wirkung auf das Herz ausüben. Aus den Verss. geht mit Sicherheit hervor, dafs von den mit dem Pfortaderblute eintretenden Seifen die Leber einen grofsen Teil zurückhält oder chemisch umwandelt, daher nur ein Bruchteil in den allgemeinen Kreislauf gelangt, so dafs die Wirkung auf das Herz eine nur mäfsige ist. Wird aber durch schnelle Injektion innerhalb weniger Minuten die Leber mit Seifen überschwemmt, so geht ein mehr oder weniger grofser Anteil unverändert durch. Dafs aber auch hier ein nicht unbeträchtlicher Anteil in der Leber zurückgehalten wird, erhellt daraus, dafs die Herzlähmung nunmehr erst bei $2^1/_2$—5-mal gröfserer Gabe eintritt, als wenn man in eine Körpervene injiziert.

Die in das Blut gespritzten Seifen haben eine Verlangsamung der Blutgerinnung zur Folge und wirken narkotisierend, wahrscheinlich weil durch das Absinken des Blutdrucks die Zirkulation im Hirn schwer geschädigt u. dadurch eine Herabsetzung der Erregbarkeit der nervösen Hirnsubstanz bedingt wird.

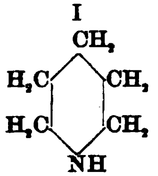
Die geschilderten Erscheinungen der ins Blut direkt eingeführten, klar gelösten Natronseifen; Abnahme der Energie der Herzthätigkeit bis zum schliefslichen Herzstillstand, damit Hand in Hand gehend ein proportionales Herabgehen des arteriellen Blutdrucks, Verlangsamung der Blutgerinnung u. eine narkoseartige Wirkung lassen Analogien in den toxischen Erscheinungen zwischen in das Blut eingeführten Seifen und Peptonen vermuten (vergl. SCHMIDT-MÜHLHEIM **80.** 453). So grofs indes auch die Übereinstimmung in den Symptomen zu sein scheint, so ist dieselbe thatsächlich nur gering. Einmal beruht der jähe Abfall des Blutdruckes infolge von Peptoneinführung nicht auf einer Herzwirkung, sondern ist die Folge der Herabsetzung, bez. Lähmung des Gefäfstonus. Infolge der Erweiterung der kleinen Arterien und der Venen, insbesondere infolge der Überfüllung des Pfortaderkreislaufes sinkt der arterielle Blutdruck, und mit der dadurch bedingten Störung der Hirnzirkulation bringt SCHMIDT-MÜHLHEIM die narkotische Wirkung in ursächlichen Zusammenhang. Jedenfalls ist so viel sicher, dafs beim Pepton von einem die Giftwirkung abschwächenden Einflufs der Leber nicht die Rede sein kann.

Auf Grund der vorstehend geschilderten Erfahrungen entsteht nun die Frage, ob nicht auf der Höhe der Fettverdauung die Bildung der Seifen und deren Übertritt ins Blut so umfangreich werden kann, dafs danach, wenigstens andeutungsweise, solche Wirkungen auf Herz und Kreislauf eintreten, wie sie geschildert wurden. Für die Peptone ergiebt sich, dafs sie nicht in solche Abzugswege gelangen, durch welche sie weiterhin in den allgemeinen Kreislauf übergeführt werden, und analog verhält es sich mit den in den Darm als solche eingeführten oder aus Fett gebildeten Seifen. Auch von ihnen kann höchstens ein kleiner Bruchteil als Seife ins Blut übertreten. Der bei weitem gröfsere Teil wird unter Paarung mit Glycerin synthetisch zu Neutralfett umgebildet, das in die Darmlymphe übertritt und diese zu Chylus werden läfst. (DBR. 1890. Supplementband 1890. 116—41. 24/12. Berlin. Tierphysiol. Lab. d. Landw. Hochschule.) SACHSSE.

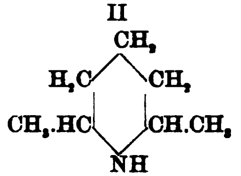
August Gürber, *Physiologische Wirkungen der Lupetidine u. verwandter Körper und deren Beziehungen zu ihrer chemischen Konstitution.* Die untersuchten Verbb.,

Glieder einer homologen Reihe, wurden zum gröfsten Teile unter HANTZSCH's Leitung von JÄCKLE dargestellt. Das Anfangsglied derselben ist das von LADENBURG synthetisch dargellte Lupetidin, die weiteren Glieder der Reihe sind die von JÄCKLE dargestellten Verbb. *Copellidin*, *Parpevolin*, *Propyl-*, *Isobutyl-* und *Hexyllupetidin*. Als Kern der Reihe mufs das Piperidin angesehen werden, indem die Lupetidine dimethylierte Alkylsubstitutionen des Piperidins sind. Ist daher I die Strukturformel des Piperidins, so entsteht durch symmetrische Methylsubstitution zweier H-Atome in α-Stellung zum N das Lupetidin (II). Wird in dem Lupetidin noch das dem N gegenüberstehende H-Atom durch Methyl, Äthyl, Propyl, Isobutyl und Hexyl vertreten, so bilden sich die weiteren Glieder der Reihe: Copellidin oder Trimethylpiperidin (III), Parpevolin oder Athyllupetidin (IV), Propyllupetidin (V), Isobutyllupetidin (VI) und Hexyllupetidin (VII). Reiht man noch gleich die Strukturformel des Coniins (VIII) an, so hat man das vollständige Bild aller in dieser Arbeit untersuchten Substanzen:

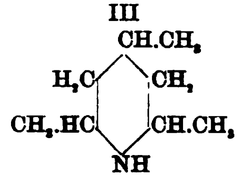
I



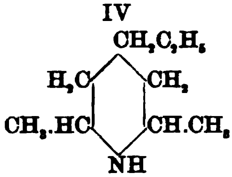
II



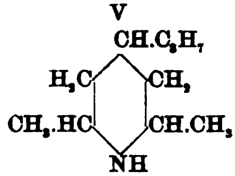
III



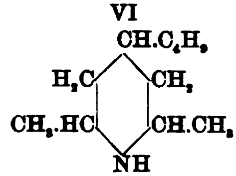
IV



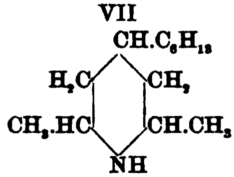
V



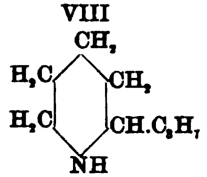
VI



VII



VIII



Bei den zunächst angestellten Vorversuchen ergab sich als Regel, dafs im allgemeinen die Gröfse der wirksamen Dosis abnahm, wenn die Gröfse der substituierten Alkylradikale zunahm. Zur weiteren Untersuchung mufste vor allem der Begriff Wirksamkeit näher festgestellt werden, und Vf. mufste daher eine Reihe von Verss. anstellen, um darüber klar zu werden, was bei den Lupetidinen als das am besten verwertbare Mafs für ihre physiologische Wirkung anzusehen sei. Auf Grund derselben hat Vf. das Reziproke der kleinsten Dosis, welche eine für die angewendete Substanz charakteristische vollständige Veränderung in dem physiologischen Verhalten des Versuchstieres hervorruft, als ein solches Mafs gewählt und bezeichnet diesen Wert als die Intensität des Giftes.

Nach den Vorstellungen, die seither in der Litteratur entwickelt wurden, schien der Einflufs des geänderten Alkylradikals hauptsächlich in der dadurch bedingten Änderung der Molekulargröfse gesucht werden zu müssen. Bei Vergleichung des Molekulargewichtes mit den festgestellten Intensitäten zeigte sich nun, dafs die Wirkungsintensität gleichsam in geometrischer Progression zunimmt, wenn das Molekulargewicht in arithmetischer Progression steigt. Dieses Gesetz stimmt jedoch in der

Lupetidinreihe nur bis zum Isobutyllupetidin, denn dieses u. noch mehr das Hexyllupetidin weichen erheblich davon ab. Letztere rufen mehr eine zentrale, die niederen Lupetidine mehr eine periphere Lähmung hervor. Die beiden höheren Homologen haben also einen anderen Angriffspunkt, deshalb ist ihre Wirkung nicht direkt vergleichbar und fügt sich dem obigen Gesetze nicht. Man mufs bei der Beurteilung der Giftwirkung chemischer Verbb. zwei Variablen in Rechnung ziehen: 1. die Gröfse des Molekulargewichtes, von der die Intensität der Giftwirkung in einer einfachen Beziehung abhängig ist, so lange der Angriffspunkt des Giftes derselbe bleibt, und 2. die Natur der eintretenden variablen Radikale, welche im stande sind, den Angriffspunkt zu ändern, was ebenfalls nach einer gewissen Gesetzmäfsigkeit vor sich zu gehen scheint. Jedenfalls mufs endlich nach den vorliegenden Erfahrungen auch der Stellung des Radikals eine Bedeutung für die Art der physiologischen Wirkung beigemessen werden. Neben den genannten physiologischen Veränderungen (periphere, bez. zentrale Lähmung) treten noch eigentümliche morphologische Veränderung der Zellen des Blutes auf, welche sich ebenfalls den oben entwickelten Beziehungen zwischen physiologischer Wirkung u. chemischer Konstitution fügen.

Nach dieser im Vorstehenden wiedergegebenen allgemeinen Inhaltsangabe seiner Abhandlung geht Vf. zur Mitteilung der speziellen Versuchsergebnisse über, welche betrifft: 2. die Vorversuche (wie alle anderen Verss. mit Fröschen angestellt) mit den schon oben kurz angedeuteten Resultaten. 3. Versuche über die Intensität der Wirkung der Lupetidine und 4. Beziehungen zwischen Wirkungsintensität und Molekulargewicht. Dafs die Wirkungsintensität in einem reziproken Verhältnis zur Dose stehen mufs, leuchtet aus der einfachen Überlegung ein, dafs, je weniger man von einer Substanz braucht, um eine bestimmte Wirkung zu erzeugen, desto gröfser die jedem Teile des Giftes innewohnende Kraft sein mufs. Die Wirkungsintensität war folgende bei:

Lupetidin	50	Propyllupetidin	400
Copellidin	100	Isobutyllupetidin	250
Parpevolin	200	Hexyllupetidin	200

durch welche Zahlen die oben angegebenen Gesetzmäfsigkeiten ihre Bestätigung finden. Es leitet die Ausnahmestellung von Isobutyl- und Hexyllupetidin über: 5. zu den Verss. über die Angriffspunkte der Lupetidine. Für jede Lähmung der willkürlichen Muskeln ist von vornherein ein doppelter oder eigentlich ein dreifacher Sitz der Lähmung möglich, und zwar erstens in den Muskeln selbst, wie bei Caffeïn, dann in den peripheren Enden der Nerven, wie bei Curare und drittens im Zentralnervensysteme, wie bei den echten Narcoticis. Bei Untersuchung des Sitzes der Lähmung stiefs Vf. auf Schwierigkeiten, namentlich weil die bekannte Methode Claude Bernard's zur Unterscheidung einer peripheren und zentralen Lähmung sich nicht ganz ausreichend erwies, und es mufsten deshalb die Versuchsmethoden verbessert werden. Die gemachten Beobachtungen sind in einer Tabelle niedergelegt, welche die im Gefolge der Lupetidinvergiftungen auftretenden Veränderungen zeigt. Diese sind an sich in zwei grofse Gruppen geordnet, je nachdem sie die Funktionen oder den morphologischen Bau des Froschorganismus betreffen.

Die Lähmungsursachen findet man bei den Lupetidinen ausschliefslich in dem Nervensystem gelegen, wodurch der Charakter derselben als Nervengifte scharf hervorgehoben wird. Die Muskeln werden kaum, jedenfalls nicht direkt von dem Gifte getroffen. Dafs diese nervösen Lähmungsursachen nicht für die ganze Reihe absolut einheitliche sind, sondern sich auf mehr oder weniger verschiedene Organe des gesamten Nervensystems verteilen, wurde schon oben hervorgehoben. Ein direkter Einflufs auf die Herzthätigkeit läfst sich bei keinem der vier ersten Glieder der Reihe konstatieren, vielleicht mit Ausnahme des vierten, während Isobutyl- u. Hexyllupetidin entschieden Herzgifte sind.

Morphologische Veränderungen im Gefolge von Vergiftungserscheinungen sind bis jetzt bei den spezifischen Giften eine grofse Seltenheit. Die durch die Lupetidine im Froschorganismus erzeugten morphologischen Veränderungen sind verschiedener Art, am besten untersucht wurden aber die Veränderungen der Blutzellen. Die Fähigkeit zu solchen Veränderungen kommt allen Lupetidinen zu, aber nicht allen in demselben Mafse. Hauptsächlich wurden die roten Blutkörperchen verändert, dann aber auch die weifsen. Die Veränderungen in den Blutkörperchen bestehen hauptsächlich darin, dafs die protoplasmatische Zone derselben an Stelle des homogenen Aussehens von einer Anzahl gröfserer oder kleinerer, heller kreisförmiger Stellen (Vakuolen, mit einer noch nicht sicher erkannten Substanz gefüllt) besetzt sind. Auch der Kern erleidet Modifikationen. Nach dem Verschwinden der Lähmungserscheinungen verschwinden die Vakuolen nicht sogleich wieder aus dem Blute, vielmehr scheint es, dafs dieselben das Maximum ihrer Bildung oft erst nach der Erholung von den übrigen Vergiftungserscheinungen erreichen.

Vf. wendet sich nunmehr 6. zu der Einzelbesprechung der sechs verschiedenen von ihm untersuchten Lupetidine, auf die wir hier verweisen müssen. Es kann danach kein Zweifel bestehen, dafs die Wirkungen bei den vier ersten Gliedern gleichartig sind. Man wird für dieselben die Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution u. der Wirkung auf den Organismus wohl so aussprechen dürfen: Der Angriffspunkt u. die Art der Wirkung ist bedingt durch den allen gemeinsamen Kern, die Intensität der Wirkung durch die Zahl der angeketteten CH_2-Gruppen. Dabei ist dann noch hervorzuheben, dafs in bezug auf die letzteren die morphologischen u. die funktionellen Veränderungen sich verschieden verhalten, die ersteren scheinen wesentlich bedingt durch den Kern und nehmen ab mit der Zahl der CH_2-Gruppen, die letzteren umgekehrt, nehmen sogar in geometrischer Progression mit diesen zu. In bezug auf die beiden höchsten Glieder dagegen zeigt sich ein verschiedenes Verhalten, dessen Ursache nur in der Gröfse des eingetretenen Alkylradikals gesucht werden kann. Ob dabei das Alkylradikal für sich wirksam wird, ob die Möglichkeit des Stellenwechsels der CH_2-Gruppen in ihm selbst seine Angriffspunkte bedingt, oder ob es auf den Kern verändernd einwirken kann, mufs dahin gestellt bleiben. Eine gröfsere Sicherheit gewinnen diese Betrachtungen, wenn zwei den gleichen Kern besitzende Verbindungen, Piperidin und Coniin, in den Kreis derselben gezogen werden, wie Vf. zum Schlusse darthut. (DBR. 1890. 401—77. 24/12. Zürich. Physiol. Institut.) SACHSSE.

Justus Gaule, *Beziehungen zwischen Molekulargewicht, Molekularstruktur und physiologischer Wirkung.* Gestützt auf verschiedene Resultate hat man den Gedanken ausgesprochen, dafs das Molekulargewicht von entscheidendem Einflufs auf die physiologische Wirkung sei. Vf. möchte sich indessen dagegen aussprechen, dafs man die Resultate von GÜRBER (s. vorst. Ref.) in demselben Sinne deute. Es kommt sehr darauf an, wie die Steigerung des Molekulargewichtes zu Stande kommt. Der Eintritt von NH_2 oder von CH_2 in ein Molekül kann das Molekulargewicht um nahezu den gleichen Betrag steigern, und doch wird die Veränderung der physiologischen Wirkung eine ganz verschiedene sein. Es wird aber auch die Steigerung, die dieselbe CH_2-Gruppe hervorbringt, eine ganz verschiedene sein, je nach der Stellung dieser Gruppe zu den übrigen Atomgruppen. Eine einfache Beziehung zwischen dem Molekulargewichte und der physiologischen Wirkung kann man nur erwarten, soweit das Molekül sich aufbaut aus einer Anzahl gleichartiger, zu einander gleichgestellter Atomgruppen. Es ist nicht das Gewicht oder die Gröfse des Moleküls, welche die Wirkung bedingt, sondern es ist das Produkt der Wirkung, welche die Komponenten ausüben.

Ein zweiter Punkt, der sich aus den Resultaten von GÜRBER ergiebt, ist die Thatsache, dafs die Wirkung der verschiedenen Atomgruppen eine ungleiche ist, u.

dafs letztere auf verschiedene Organsysteme wirken. Der im Piperidin, Coniin und Lupetidin überall vorhandene Piperidinkern zeigt seine Wirkung hauptsächlich an Blutkörperchen, die Seitenketten schwächen diese Wirkung eher ab. Dagegen hängt die Wirkung auf das Nervensystem ganz wesentlich von diesen Seitenketten ab. Wiederum zeigt sich auch hier eine Differenz zwischen ein- bis dreigliedrigen Seitenketten, welche eine periphere, u. den vier- u. mehrgliedrigen, welche eine zentrale Lähmung bewirken. Man wird dies darauf zurückführen müssen, dafs das Leben in jedem dieser Organsysteme einen eigentümlichen Chemismus darstellt, in welchen von den in den Organismus eingeführten Molekülen gerade diejenigen eingreifen, die eine gewisse Verwandtschaft damit haben.

Was die eigentümlichen morphologischen Veränderungen der Blutkörperchen durch die Lupetidine anlangt, so ist Vf. zur Annahme eigentümlicher chemischer Beziehungen zwischen dem Piperidinkern u. einer der Substanzen des Blutkörperchens geneigt. Mitunter treten ähnliche helle Stellen in den Blutkörperchen auch spontan auf. Sollten die Derivate des Piperidins wirklich als die einzigen chemischen Verbb. sich erweisen, welche diese Veränderungen experimentell hervorrufen, so könnte man sich kaum dem Schlusse entziehen, dafs dann im Organismus selbst Piperidine, bezw. deren Derivate entstanden sind. (DBR. 1890. 478—81. 24/12.) SACHSSE.

Medizinische Chemie.

E. Biernacki, *Über die Ausscheidung der Ätherschwefelsäuren bei Nierenentzündung und Icterus.* Beitrag zur Lehre vom antiseptischen Werte der Magensalzsäure u. der Galle. KAST (**89.** II. 295) u. WASBUTZKI (APth. **26.** 138) versuchten mittels der Ätherschwefelsäuren die antiseptische Bedeutung der Magensalzsäure zu beweisen. In den Verss. von KAST darf die Mehrausscheidung der Fäulnisprodd. im Harn nicht direkt u. ohne weiteres auf das Ausbleiben der Salzsäure im Magen zurückgeführt werden. Die Überladung des Organismus mit Alkalien mufs auch die Darmfunktionen beeinflussen, u. die Darmfäulnis, worauf NOORDEN (Ztschr. klin. Med. **17.** 1890) aufmerksam macht, entwickelt sich unter abnormen Verhältnissen. WASBUTZKI stellte seine Beobachtungen an Magenkrebskranken an. Bei Nierenentzündungen ist die Magensaftsekretion im allgemeinen vermindert, so dafs es in manchen Fällen zu totalem Fehlen der Magensalzsäure kommt; wenn letztere also in der That antiseptisch wirkt, so dürfte man bei Nephritis eine Mehrausscheidung der Ätherschwefelsäuren erwarten. Da aber die Darmfäulnis bei Nephritis infolge der Störungen im Darme selber gewissen Modifikationen unterliegen kann, so mufste bei bei den Verss., wo auf den Gehalt an gepaarten Schwefelsäuren untersucht wurde, auch der Einflufs der Zufuhr von HCl mit dem Essen beobachtet werden. Die Bestimmung des Gehaltes an Ätherschwefelsäuren wurde in sechs reinen Krankheitsfällen von chronischer u. parenchymatöser Nephritis ohne irgend welche Komplikationen u. ohne subjektive u. objektive Symptome seitens des Darmkanales ausgeführt. Um auch den Einflufs der Galle auf die Darmfäulnis zu beobachten, wurden vier reine Fälle von katarrhalischem Icterus während des totalen Verschlusses der Gallenausführungsgänge u. des damit verbundenen Ausbleibens von Galle im Darmkanale u. im Laufe der Rekonvaleszenz, als die Pigmente im Harn allmählich verschwanden u. der Kot gefärbt wurde, unters. Zur Kontrolle wurde auch bei gesunden Leuten der Einflufs der in den Warschauer Kliniken eingeführten Diätform auf die Ausscheidung der gepaarten Schwefelsäuren festzustellen gesucht. Die normale Ausscheidung derselben betrug, je nach der Diät, zwischen 0,0663 u. 0,1418 g täglich; bei gewöhnlicher Diät gesunder Individuen lag sie zwischen 0,1973—0,2227 g. Kohlehydrate beschränkten die Ausscheidung keineswegs, dagegen wurde sie durch Eiweifs-

zufuhr begünstigt. Die Milch stellt ein ungünstiges Substrat für die Darmfäulnis dar, die Suppe vegetabilischen Ursprunges dagegen befördert dieselbe. Bei Nierenentzündung war der Gehalt an gepaarter Schwefelsäure im Harn vergröfsert, d. h. die Darmfäulnis gesteigert. Je bedeutender die Abnahme der Magensekretion war, desto mehr Fäulnisprodd. wurden mit dem Harn ausgeschieden, wogegen Einnehmen von HCl mit dem Essen stets einen Abfall der Ätherschwefelsäuremenge mit sich brachte. In einigen Fällen hämorrhagischer Nephritis war die Ausscheidung der Gesamtschwefelsäure höher, als in der Norm. Bei Gelbsucht bringt das Ausbleiben der Galle im Darmkanal das Auftreten grofser Mengen von gepaarter Schwefelsäure im Harn mit sich, begünstigt demgemäfs die Zersetzungsprozesse im Darmkanale. Die Gesamtschwefelsäure verhält sich umgekehrt. Die Calomeldarreichung (0,3 bis 0,5 g täglich) wirkt auf den Darminhalt bei Icterus nicht desinfizierend. (Cm. **28.** 881—83. 898—901. Dez. 90. Warschau.) PROSKAUER.

Winter u. **Lesage,** *Beitrag zur Kenntnis des Choleragiftes.* Durch Behandlung von Cholerabouillonkulturen mit H_2SO_4, L. des Nd. mit Alkali, Wiederausfällen u. L. des Nd. in Ä. u. schliefslich Abdampfen zur Trockne wurde eine toxisch wirkende Substanz erhalten, welche bei vorgeschrittener Verdampfung des Ä. in öligen Tröpfchen erscheint, beim Erkalten zu einer amorphen M. erstarrt, in W. u. sauren Fll. unl., dagegen in Ä. u. alk. Fll. l. ist, F. 50° C., leicht verharzt u. ihre toxischen Eigenschaften nicht beim Kochen mit schwach alkoh. Kalilauge verliert. Virulenz der Kultur u. Ausbeute an dieser Substanz stehen in geradem Verhältnisse zueinander. Die anatomischen Befunde der Tiere, welche mit der Substanz injiziert worden sind, zeigen das Bild der experimentellen Cholera. Wurde den Tieren innerhalb der ersten Stunden nach der Impfung HCl oder Milchsäure verabreicht, so blieben sie am Leben. Die Bouillonkulturen der Mikroben von Cholera infantum lieferten dasselbe Gift, welches weder der Gruppe der Alkaloide, noch der der Diastasen anzugehören scheint. (Bull. méd. 1890. 328; CBk. **8.** 533—34.) PROSKAUER.

Behring u. **Kitasato,** *Über das Zustandekommen der Diphtherieimmunität und der Tetanusimmunität bei Tieren.* Die Immunität von Kaninchen und Mäusen gegen Tetanus beruht auf der Fähigkeit der zellenfreien Blutflecken die toxischen Substanzen, welche die Tetanusbacillen produzieren, unschädlich zu machen. Das Blut des tetanusimmunen Kaninchens besitzt tetanusgiftzerstörende Eigenschaften, welche auch im extravaskulären Blut und in dem daraus gewonnenen zellenfreien Serum nachweisbar sind. Diese Eigenschaften sind so dauerhafter Natur, dafs sie auch im Organismus anderer Tiere wirksam bleiben, so dafs man im stande ist, durch die Blut-, bezw. Serumtransfusion hervorragende therapeutische Wirkk. zu erzielen. Die tetanusgiftzerstörenden Eigenschaften fehlen im Blute solcher Tiere, die gegen Tetanus nicht immun sind, u. wenn man das Tetanusgift nicht immunen Tieren einverleibt hat, so läfst sich dasselbe auch noch nach dem Tode der Tiere im Blut u. in sonstigen Körperfll. nachweisen. Näheres wird jeder der beiden Vff. in ZH. publizieren. (DMW. 1890. Nr. 49. Sep.-Abd. von den Vff.) PROSKAUER.

E. M. Arndt, *Über Brechwurzel und Emetin.* Neben dem Emetin existiert in der Psychotria Ipecacuanha noch eine flüchtige Base, welche Veranlassung dazu war, dafs man den Emetingehalt oft zu niedrig fand, während er zu hoch ausfiel, wenn die Darst. in der Kälte geschah. Wird, unter Benutzung der PODWYSZOTZKY'schen Methode, ein Gemisch von Brechwurzel, Soda und Eisenchlorid mit W. am Rückflufskühler erhitzt, dann destilliert, das Dest. in HCl aufgefangen, eingeengt u. unter Zusatz von NaHO-Lauge fraktioniert, so erhält man ein stark nach Trimethylamin riechendes Dest., welches eine Zers. der flüchtigen Base anzeigt. Macht man letztere aus ihrer HCl-Lsg. durch Barythydrat frei und destilliert nunmehr, läfst bei 35° auf Glasplatten verdunsten, so hinterbleibt eine klare Fl. von starker Fluoreszenz,

welche mit HCl u. Essigsäure krystallisierbare Salze liefert, mit Alkaloidreagenzien die bekannten Rkk. und Färbungen giebt. Die Base ist als ein Kondensationsprod. des Trimethylamins und nicht als Zersetzungsprod. des Emetins aufzufassen, besitzt die Zus. $C_5H_{15}NO_2$, welcher letzteren zufolge sie als *Trimethyloxyäthylammoniumhydrat*, $(OH)N(CH_3)_3CH_2.CH_2OH$, also *Cholin*, anzusehen ist. — Auf die Bestimmung des Emetingehaltes ist die Gegenwart der flüchtigen Base deshalb von Einfluſs, weil man in mit Säuren versetzten Tinkturen weit mehr Emetin, als in solchen ohne diesem Zusatz findet. Das feste Emetin ist in der Wurzel in ll., das Cholin in unl. Form darin enthalten. Hieraus folgert, daſs die in der Brechwurzel auftretende Ipecacuanhagerbsäure wohl das Emetin in ihrer Verb. l. macht, dagegen mit dem Cholin ein in W. u. A. unl. Salz bildet, aus dem sich die Gerbsäure durch Mineralsäuren abscheiden läſst.

Zum Nachweis von Emetin im farblosen Wurzelauszuge eignen sich Kaliumquecksilberjodid, Überchlorate, FRÖHDE's Reagens, ERDMANN's Reagens, Natriumphosphomolybdat u. nachheriger HCl-Zusatz (Indigoblaufärbung), konz. H_2SO_4 und $NaNO_2$ (grüne, auf Zusatz wss. Kalilauge rötliche, dann gelb werdende Färbung). Die schärfste Rk. tritt bei konz. H_2SO_4 bei Ggw. von $(NH_4)_2MoO_4$ auf, ein Farbenübergang von Rot in Grün. Bei vergleichenden quantitativen Bestimmungen wurden erhalten:

nach	der	Methode	BUCHHOLZ	0,63 %	Emetin
„	„	„	GLÉNARD I.	0,76 „	„
„	„	„	GEIGER	0,3 „	„
„	„	„	LEFORT-WURTZ	0,57 „	„
„	„	„	PODWYSZOTZKY	0,92 „	„
„	„	„	GLÉNARD II.	0,94 „	„
„	„	„	DRAGENDORFF	0,995 „	„

nach einer anderen Methode 0,87%.

Vf. empfiehlt die Wertbestimmung der offizinellen Brechwurzel und deren Gehaltsprüfung auf Emetin folgendermaſsen auszuführen. Man trocknet das Ipecacuanhapulver mit Kalkbrei ein und extrahiert darauf mit Chlf. Der Auszug wird mit schwach saurem W. geschüttelt und soll eine Lsg. geben, die auf ein kleines Vol. eingedampft mit konz. H_2SO_4 und Ammoniummolybdat sofort rot und später grün wird. — 10 g des Wurzelpulvers werden ferner mit 5 g Soda- und 1 g trockenem Fe_2Cl_6 verrieben und im Wasserbade am Rückfluſskühler erhitzt, 1 Stunde lang mit ca. 100 g 60%ig. Methylalkohol extrahiert, filtriert, bis zur Verjagung des A. eingedampft, der Rückstand mit 50 ccm schwach NH_3-haltigem W. aufgenommen und diese Mischung mit 25 ccm Chlf. ausgeschüttelt. Aus dem Chlf. wird das Emetin in schwachsaures W. übergeführt und in dieser Lsg. mit Normal-Kaliumquecksilberjodidlsg. titrimetrisch bestimmt. Bis zur Beendigung der Rk. sollen 5—5,5 ccm dieser Normallsg. verbraucht werden, entsprechend einem Gehalte von mindestens 0,945% Emetin. 1 ccm der Normalkaliumquecksilberjodidlsg. entspricht hierbei 0,0189 Emetin. (ApZ. **5**. 780—81. 20/12. 90.) PROSKAUER.

Springfeld, *Über die giftige Wirkung des Blutserums des gemeinen Fluſsaales.* (Anguilla vulg. L.) Nach Mosso (**89**. II. 605) tötet eine Dosis von 0,02 ccm Aalblutserum auf das Kilogramm Tiergewicht einen Hund auf der Stelle; er nannte das Gift „Jchthyotoxicum“ und hält es für einen Eiweiſskörper, aber nicht für ein Ferment. Vf. prüfte, ob diese von Mosso gefundene intensive Giftigkeit des Aalblutes auch bei den Aalen unserer Ostsee in normaler Weise vorhanden sei. Die Anschauung älterer Autoren, daſs es sich hier um septische Infektionen durch den Genuſs toter oder fauler Fische oder in fauligen, schlammigen Wässern lebender Tiere handle, weist Vf. als unbegründet zurück, ebenso die Ansicht, daſs bei der Verdauung des fetten Aalfleisches durch den Magensaft septische Stoffe gebildet werden. Auch das

Blut unserer Aale besitzt ein Toxicum, welches Kaninchen unter den auch von MOSSO beobachteten ganz charakteristischen Vergiftungserscheinungen tötet, wenn auch die Intensität der Wirkung eine nicht so grofse zu sein scheint, wie die des Serums von Aalen aus dem adriatischen Meere. Die Intoxikation ähnelt dem von WOLFF beschriebenen Bilde der Vergiftung durch Seesterne und Miesmuscheln. (Diss. Greifswald; CBk. 8. 736—37.) PROSKAUER.

Tito Carbone, *Über die von Proteus vulgaris erzeugten Gifte.* FOA u. BONOME haben nachgewiesen, dafs man ein Tier für den Proteus vulgaris mittels Injektion von filtrierten Kulturen desselben Mikroorganismus oder einer Mischung gleicher Teile Cholin u. Neurin refraktär machen könne. Vf. hat untersucht, ob unter den Stoffwechselprodd. des als Proteus vulg. bezeichneten Bacillus wirklich Cholin u. Neurin vorhanden seien. Er benutzte hierzu Fleisch, welches er mit Proteus infizierte, und als Isolierungsmethode die BRIEGER'sche mit $HgCl_2$. Er gewann Cholin, Methylendiamin, Gadinin u. Trimethylamin, also Basen, welche bereits beim Faulen des Fischfleisches gefunden wurden, von denen man aber nicht wufste, welchen der zahlreichen Fäulnisbakterien sie zuzuschreiben waren. — Vf. schliefst ferner aus seinen Unterss., dafs man durch ein von einem gegebenen Bakterium ausgeschiedenes Ptomain die Tiere für das Bakterium selbst refraktär machen kann und dafs sich das Gleiche erreichen läfst mit einer diesem Ptomain ähnliche Wirkung besitzenden Substanz, wenn gleich dieselbe sich nicht unter den Stoffwechselprodd. des Bakteriums befindet. (CBk. 8. 768—77. [10/10. 90.] Turin. Anat.-pathol. Inst.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

L. L. de Koninck, *Gasanalytiche Bestimmung des Sauerstoffes in Gasgemengen.* Als Absorptionsmittel für O kann vorteilhaft an Stelle des zumeist gebräuchlichen pyrogallussauren K folgende alk. FeO-Lsg. verwendet werden:

A. 40 g krystallis. Eisenvitriol . . . }
B. 30 g Seignettesalz . . . . } jedes gel. in der nötigen Menge W., um 100 ccm Lsg. zu erhalten.
C. 60 g Kalihydrat des Handels . . }

Zur Darst. der Fl. giefst man 1 Vol. A in 5 Vol. B; es bildet sich ein weifslicher Nd. von weinsaurem Eisenoxydulhydrat, welcher auf Zusatz von 1 Vol. C sofort verschwindet. Die Lsg. ist klar, gelblich u. grünt an der Luft infolge Bildung von Eisenoxydoxydulsalz. Wenn die Oxydation vollständig ist, wird die Lsg. von neuem klar. Bei genügender Bewegung der HEMPEL'schen Absorptionspipette absorbiert die Fl. O in vier Minuten vollständig. Luft ergab 21,2, 21,0, 21,0 und 20,8% O. — Verss., obige FeO-Lsg. durch eine alk. $ZnCl_2$-Lsg. zu ersetzen, führten bislang zu keinem befriedigenden Resultate. Die alte Methode von PRIESTLEY und CAVENDISH, O durch Absorption mittels NO zu bestimmen, fand Vf. als ungenau, will dieselbe jedoch mit Rücksicht auf die Verbesserungen durch WANKLYN und COOPER (90. II. 773. 792) einer erneuten Prüfung unterziehen. (ZAng. 1890. 727—28. [Nov.] Liège. Anal. Univ.-Lab.) HEFELMANN.

Adolf Jolles, *Über eine neue quantitative Methode zur Bestimmung der freien Salzsäure des Magensaftes.* Während für den Nachweis der freien HCl im Magensafte Methylviolett, Kongorot, Brillantgrün, Tropäolin, Phloroglucin und Vanillin brauchbare Reagenzien abgeben, war bisher keine Methode zur Bestimmung der wirklich freien, d. h. nicht von Eiweifskörpern u. Albumen gebundenen HCl bekannt. Auch die Verff. von A. CAHN u. F. v. MERING u. von F. SJÖQUIST ergeben nicht blofs freie, sondern auch die an organ. Substanzen gebundene HCl, während für klinische Zwecke, für die Beurteilung der Verdauungstüchtigkeit eines Magensaftes, nur die freie HCl von Wichtigkeit ist. — Die vom Vf. im Verein mit F. WALLEN-

STEIN ausgearbeitete Methode gründet sich auf das Verhalten von Eosinlösung bei spektroskopischer Beobachtung. Neutrale Eosinlsg. zeigt im Spektrum zwei schwarze Streifen im blaugrünen Teile, welche in alk. Lsg. an Intensität zunehmen. Eine wenige Milligramm freier HCl enthaltende Eosinlsg. zeigt diese Streifen nicht, während mehrere Gramm freier Milchsäure, Buttersäure, Essigsäure oder Ameisensäure die schwarzen Streifen nicht zum Verschwinden bringen. Eosin läfst sich demnach als spektralanalytischer Indikator bei der Titration freier HCl bei Ggw. organischer Säuren, wie im Magensafte, vorteilhaft verwenden.

Als Indikatorlsg. verwendet Vf. die Lsg. von 1 cg Eosin in 100 ccm W. 1 ccm dieser Lsg. wird zu 100 ccm der zu titrierenden Fl. hinzugefügt. Die Titration wird in Gefäfsen mit planparallelen Wänden durchgeführt, u. zwar mit KOH oder NaOH. Den Gehalt der Flüssigkeit an HCl in Milligrammen findet man nach der Gleichung: $x = n \cdot a + c$, wobei n die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter titrierter Lauge, a die Milligramme HCl, welche von 1 ccm Lauge neutralisiert werden, u. c eine Konstante bedeutet, welche von der Dicke der Fl.-Schicht u. Konzentration der Eosinlsg. abhängig ist. — Zur Bestimmung des spektroskopischen Neutralitätspunktes titrierte Vf. $^1/_{10}$ mg Eosin in 100 ccm W. mit HCl. Bei einer 4 cm dicken Fl.-Schicht verschwanden die Streifen nach Zusatz von 20 mg HCl; je 5 g Buttersäure, Essigsäure oder Milchsäure schwächten dagegen die Streifen kaum ab bei der nämlichen Eosinlösung, während nachheriger Zusatz von 20 mg HCl die Streifen vollständig zum Verschwinden brachte. Titriert man die freie HCl mit Lauge, d. h. bis zu dem Punkte, wo die Streifen gerade wieder erscheinen, so ist zu der aus dem Laugenverbrauche berechneten HCl noch die Menge HCl hinzu zu addieren, welche bei dem optischen Neutralitätspunkte noch in freiem Zustande befindlich ist, d. h. im obigen Falle 20 mg, die Konstante c. Die Titration geschieht unter der Voraussetzung, dafs bei allmählicher Neutralisation von Säuregemischen zuerst und ausschliefslich HCl neutralisiert werde. — Die Resultate dieser Methode ergaben sich bis auf 10 mg, d. h. bis 0,01% genau. Pepton, Pepsin, Eiweifs, Essigsäure, Buttersäure, NaCl übten weder einzeln, noch in Gemischen zusammen, gleichviel ob in geringer oder grofser Menge anwesend, einen über obige Fehlergrenze hinausgehenden störenden Einflufs auf die Bestimmung der freien HCl aus, wie Vf. in einer grofsen Anzahl von Beleganalysen nachweist, so dafs sich Vf. für berechtigt hält, seine Methode als eine zur Bestimmung der freien HCl im Magensafte genügend genaue zu bezeichnen. — Über einen einfachen Nachweis und Schätzung von Spuren von freier HCl will Vf. demnächst berichten. (SWi. Math.-natw. Cl. **99**. II. Okt. 1890. Sep. v. Vf.) HEFELMANN.

A. Süllwald, *Zur Bestimmung des Stickstoffes in Nitraten u. Nitratgemischen* (vgl. **91**. I. 162). In Übereinstimmung mit FÖRSTER beobachtete Vf., dafs sich Chilisalpeter in der Sulfosalicylsäure sehr schwer löst, oft nach 20 Stdn. noch nicht vollständig, u. dafs bei unreinen Chilisalpetern u. Chilimischungen sehr leicht kleine Teilchen sich der Lsg. entziehen. Bei Chilisalpetern ist daher die vom Vf. modifizierte JODLBAUER'sche Methode vorzuziehen. — Weitere Verss. lehrten, dafs die Bestimmung von N in Cl-haltigen Substanzen, z. B. Chilisalpeter, bei Verwendung von Phenolsulfonsäure keinerlei Verluste nach sich zieht. Die Analyse von KNO_3 (mit 13,86% N) bei Ggw. von 5% NaCl lieferte nach dem Verfahren des Vfs. im Mittel 13,85% N, nach dem FÖRSTER'schen Verfahren 13,77% N. (ChZ. **14**. 1748. Hildesheim. Landw. Vers.-Stat.) HEFELMANN.

L. Rürup, *Gewichtsanalytische Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl.* Vf. empfiehlt folgende Modifikation des Verfahrens von JÜPTNER zur schnellen Bestimmung von C in Eisen und Stahl: Man wägt von Roheisen 1—1,5 g, von Stahl 1,5—2 g u. von Schmiedeeisen 2—3 g Feilspäne ab und schüttelt sie in den Koch-

kolben des THÖRNER'schen oder eines sonstigen C-Bestimmungsapparates. Dazu giefst man ca. 40 ccm einer vorher auf 60—70° erwärmten $CuSO_4$-Lsg. und läfst dieselbe unter öfterem Umschwenken des Kolbens ca. 10 Minuten auf die Feilspäne einw. Daraufhin läfst man 50 ccm konz. H_2CrO_4 u. 120 ccm verd. (1 + 1) H_2SO_4 (welche über Chromsäurekrystallen steht) zufliefsen u. erwärmt den Kolbeninhalt $^1/_2$—$^3/_4$ Stde. lang auf ca. 80°. Alsdann giefst man noch 50 ccm von derselben H_2SO_4 zu und erhitzt noch 10 Minuten bis zum Sd. der Fl., worauf man die Flamme entfernt u. $^1/_4$ Stde. lang Luft vermittels des Aspirators durchsaugt. Die ganze Analyse dauert $1^1/_4$—$1^1/_2$ Stde. — Resultate gut übereinstimmend mit der kalorimetrischen Methode von EGGERTZ u. der gewichtsanalytischen von JÜPTNER, welche letztere 4—$4^1/_2$ Stdn. Zeit erfordert. — Der Apparat besteht aus einer Kochflasche nach THÖRNER, an welche sich einerseits eine Flasche mit H_2SO_4, 2 $CaCl_2$-Röhren, 1 Natronkalk-U-Rohr u. wieder ein $CaCl_2$-Rohr anreihen, andererseits zum Reinigen der Aspiratorluft ein zur Hälfte mit $CaCl_2$ und Natronkalk gefülltes U-Rohr und eine Waschflasche mit H_2SO_4, welche letztere auch zur Luftregulierung, 2—3 Blasen pro Sekunde, dient. (ChZ. **14**. 1730—31.) HEFELMANN.

Th. Meyer, *Über die Glaser'sche Methode zur Bestimmung von Eisenoxyd-Thonerde.* Vf. bemängelt die GLASER'sche Weingeistmethode (**90**. I. 296), weil dieselbe die MgO völlig unberücksichtigt lasse. $MgSO_4$ ist zwar in absol. A. unl., nicht aber, wie STUTZER annimmt, in dem Gemische von H_2SO_4, A. u. W. Vf. überzeugte sich durch direkte Verss. davon, dafs MgO bei der Weingeistmethode mit in den Eisenoxyd-Thonerdeniederschlag übergeht, während der von anhaftender Lsg. befreite $CaSO_4$-Nd. völlig magnesiafrei ist. Durch dieses Verhalten der MgO findet die von vornherein eigentümliche Erscheinung ihre Erklärung, dafs nach der GLASER'schen Methode meist beträchtlich mehr gefunden wird, als nach der alten konventionellen Methode, trotzdem bei letzterer die Menge des mit gewogenen $CaFl_2$ meist erheblich war. In Ciplyphosphat wurden nach GLASER gefunden 0,63% $(Fe.Al)_2O_3$, abzüglich der MgO dagegen 0,48% $(Fe.Al)_2O_3$; in Phosphat aus der Gegend von Lüttich nach GLASER 4,23% $(Fe.Al)_2O_3$, abzüglich der MgO 4,15% $(Fe.Al)_2O_3$; in roher Phosphorsäure von 56° Bé. aus Lahnphosphorit nach GLASER 3,52% $(Fe.Al)_2O_3$, abzüglich der MgO 3,12% $(Fe.Al)O_3$. Der durch die Ggw. von MgO verursachte Fehler ist bei verschiedenen Phosphaten demnach sehr verschieden grofs; zulässig erscheint deshalb die GLASER'sche Methode für die Beurteilung verschiedener Sorten Phosphat oder verschiedener Fabrikationsprodd. von gleicher Herkunft oder gleichem Charakter. — Die GLASER'sche Methode ist daher in einer Weise abzuändern, welche ermöglicht, den Nd. von Eisenoxyd-Thonerdephosphat von NH_4MgPO_4 frei zu bekommen. (ChZ. **14**. 1730. Mülheim-Rhein.) HEFELMANN.

Ch. Lauth, *Farbenreaktionen der aromatischen Amine.* Vf. hat kürzlich (**91**. I. 221) gezeigt, dafs bei Behandlung des Dimethylanilinacetats mit Bleisuperoxyd eine sehr intensive grüne Farbe entsteht. Dieselbe Rk., auf andere aromatische Amine angewandt, giebt in den meisten Fällen sehr bestimmte Färbungen, die man zur Entdeckung geringer Mengen der betreffenden Basen benutzen kann. Man bringt in ein Uhrglas einen Tropfen oder einige Krystalle der zu prüfenden Base u. fügt zehn Tropfen einer Lsg. hinzu, welche 3 Vol. Essigsäure u. 7 Vol. W. enthält. Die Base l. sich meist in dieser Mischung, übrigens ist es nicht notwendig, dafs dies vollständig geschieht, da die Farbenreaktionen deutlicher bei überschüssiger Base als überschüssiger Säure eintreten. Gut ist es, die Rk. gleichzeitig mit einer alkoh. Lsg. von Essigsäure gleicher Verdünnung anzustellen, da manche Basen sich in wss. Essigsäure nicht l., u. man andererseits bei Ggw. von A. verschiedene Färbungen erhält, welche durch dessen Oxydationsprodd., namentlich Aldehyd, bewirkt werden. Beide Rkk. ergänzen sich also. An der Fläche des Uhrglases verreibt man alsdann etwas

Bleisuperoxyd u. bringt durch Neigung des Glases die Fl. mit demselben in Berührung. Die Färbung tritt dann sofort hervor. Die folgenden Färbungen lassen sich beobachten.

	Mit Wasser	Mit Alkohol
Anilin	Vergängliches Rotviolett, in Rotbraun übergehend	Wie mit W.
Monomethylanilin	Blaugrün, Violett, Blau, endlich Olivenfarben	Violett, Dunkelviolett, Oliven
Dimethylanilin	Orange, Grasgrün, Olivengrün, Grau	Grünorange
Monoäthylanilin	Blaugrün, Blau, Violett, Oliven	Violett, Dunkelviolett, Oliven
Diäthylanilin	Orange, Gelb	Grüngelb
Benzylanilin	Rotbraun, Rotviolett, Grau	Grüngelb, Grün
Methylbenzylanilin	Orange, Gelbgrün, Graugrün	Grün, Blaugrün, Violett
Äthylbenzylanilin	Orange	Oliven, lebhaft Grün, Oliven
Diphenylamin	Grauviolett, schwach	Grün, Oliven
Methyldiphenylamin	Fuchsinrot, Violett, Braun	Braunviolett
p-Toluidin	Blutrot, Rotbraun	Blutrot
o-Toluidin	Grün, Violett	Rotviolett, Braunviolett, Orseïlle
Dimethyl-p-toluidin	Grünbraun, schmutzig Gelb	Wie mit W.
Dimethyl-o-toluidin	Rotorange, Braunorange	Braungrün, Oliven
m-α-Xylidin, m-β-Xylidin, Gemenge von o- u. p-Xylidin	Blauviolett, Grauschwarz	Rotviolett, Orseïlle
p-Phenylendiamin	Blaugrün, Braun	Wie mit W.
m-Phenylendiamin	Braun	Wie mit W.
Dimethyl-p-phenylendiamin	Fuchsinrot, Blauviolett, Dunkelviolett	Wie mit W.
Dimethyl-m-phenylendiamin	Gelbbraun, schwach	Wie mit W.
Toluylendiamin	Rotbraun	Wie mit W.
α-Naphtylamin	Blauviolett, schwach	Wie mit W.
β-Naphtylamin	Gelbbraun, schwach	Rotbraun, schwach
α-Dimethylnaphtylamin	Krapprot, Milchweiſs	Krapprot, swl.
Benzidin	Blau, Violett, Rot	Gelbe Lsg., blauer Nd.
Tetramethylbenzidin	Grasgrün, bei überschüssiger Säure	Grasgrün
Dimethyl-o-anisidin	Fuchsinviolett, schmutzig Violett	Graugrün, Oliven
Dimethyl-m-anisidin	Gelbbraun	Wie mit W.

(Cr. **111**. 976—77.) SACHSSE.

O. Schweissinger u. **G. Sarnow**, *Über eine einfache Methode zur Bestimmung der Alkaloide in narkotischen Extrakten*. Die Vff. suchten im Interesse der pharmazeutischen Praxis die Ausschüttelungsmethode zu verbessern. Bei Atropin u. Strychnin

in Form von reinen Sulfaten angewandt, führte Versetzen von 5, resp. 10 ccm einer 0,5%ig. Lsg. mit 1 ccm 20%ig. NH_3 u. darauf mit 40 ccm Chlf., starkes Umschütteln u. Titrieren oder Wägen des Rückstandes von 20 ccm des Chloroformextraktes zu guten Resultaten, bei Extrakten dagegen trat, trotz der grofsen Menge des Chloroforms, Emulsionsbild. ein. Letzterer Übelstand wurde beseitigt, wenn Mischungen von Chlf. u. Ä. angewendet wurden. Das Gemisch kann schwerer u. leichter als die auszuschüttelnde Extraktlsg. angewendet werden, je nachdem man in einem Scheidetrichter oder einem Cylinder arbeiten will. Ein Gemisch von 20 ccm Ä. u. 20 ccm Chlf. ist schwerer, als die Extraktlsg., ein solches von 25 ccm Ä. u. 15 ccm Chlf. leichter. Letzteres Gemisch bietet dem Alkaloid immer noch genügend Lösungsmittel, Chlf. u. Ä. dar. Bei *Belladonna-* u. *Hyoscyamusextrakten* geschieht die Ausführung der Methode wie folgt:

2 g Extrakt werden, in 8 ccm W. gel., mit 2 ccm NH_3 versetzt u. mit 40 ccm eines Gemisches von 15 Tln. Chlf. u. 25 Tln. Ä. überschichtet, sehr stark durchgeschüttelt u. zum Absetzen bei Seite gestellt. Nach $^1/_2$ Stde. nimmt man mit der Pipette 20 ccm der klaren Chloroformätherschicht ab, verdunstet in einer weifsen Schale völlig, löst in einigen Tropfen A., setzt 5—6 Tropfen Kochenille hinzu u. titriert bis zur Zwiebelröte mit $^1/_{100}$ Normalsäure. Ist das Gemisch schwerer, arbeitet man also in einem Scheidetrichter, so läfst man 20 ccm in ein genau graduiertes Fläschchen ab u. verfährt, wie oben angegeben. Statt dieses Fläschchens bedienen sich die Vff. eines mit Ablafshahn versehenen Schüttelcylinders mit drei Marken, deren unterste 0 bei 10 ccm, deren obere bei 20 u. 40 ccm angebracht sind. (Alt, Eberhardt u. Jaeger in Ilmenau in Thüringen liefern den Apparat.) Zum Abdestillieren des Lösungsmittels bedienen sich die Vff. eines mit Luftkühlrohr — das durch befeuchtetes Filtrierpapier kalt gehalten wird — verbundenen kleinen Erlenmeyer'schen Kölbchens. Zieht man Verdunsten des Chloroformäthers vor, so geschehe dieses bei Abwesenheit offener Flammen in kleinen Porzellanschälchen auf dem Wasserbade. Wägung der Alkaloide ist nur beim Arbeiten mit reinen Alkaloidlsgg., nicht bei Extraktlsgg., anwendbar. 1 ccm $^1/_{100}$ Normalsäure entspricht 0,002 89 g Atropin, 0,002 89 g Hyoscyamin, 0,003 34 g Strychnin, 0,003 64 g Strychnosalkaloiden (Strychnin + Brucin.) — Mit Extractum Strychni haben Vff. nur wenige Verss. angestellt; doch auch hierfür scheint das Verfahren brauchbar, für Tinkturen ist die Methode nach dem Verdunsten auf ein kleineres Volum (26 ccm auf 10 ccm) ebenfalls anwendbar. Vergleichende Belegverss. nach der beschriebenen Methode, dem Verfahren von Beckurts (dreimaliges Ausschütteln mit Chlf.) u. der Ätherkalkmethode von Dieterich weisen sehr befriedigende Übereinstimmung auf. Die Zahlen sind im allgemeinen nur wenig niedriger, als die nach Beckurts, u. bis 0,2% höher, als die nach Dieterich's Verfahren erhaltenen. (PCH. **31.** 771—75. Dresden.) Hefelmann.

H. Edson, *Untersuchung von Glykose enthaltenden Kolonialzuckern.* Man wendet gewöhnlich Bleiessig zum Klären der Zuckerlsgg. an, obwohl durch die Ggw. von Invertzucker empfindliche Fehler veranlafst werden. Nach Gill u. Tucker wird die Drehung im Verhältnisse zum Lävulosegehalte vermehrt, was sehr wichtig bei Untersuchung von Kolonialzucker ist, weil die Lävulose einen vorwiegenden Teil des darin enthaltenen reduzierenden Zuckers bildet. Spencer berichtigt die Abweichung durch Zusatz von Essigsäure zur Herstellung eines bestimmten Säuregrades, und diese Methode liefert sehr befriedigende Resultate. Offenbar hat der Essigsäurezusatz keinen anderen Zweck, als das an die Lävulose gebundene Blei in essigsaures Salz, d. h. also das ganze vorhandene Blei in neutrales Salz überzuführen. Vf. ist daher auf die Anwendung dieses Salzes als Klärmittel gekommen. Ein solches mufs 1. gut klären, 2. ein gutes Schutzmittel darstellen u. 3. ohne Einflufs auf das Ergebnis der Analyse sein. In bezug auf den ersten Punkt ist das neutrale Salz sehr ungenü-

gend, aber immerhin ebenso wirksam, wie das basische mit Zusatz von Essigsäure. Was die Unveränderlichkeit des Saftes betrifft, so hat Vf. zwei gleiche Proben von 15%ig. Safte abgemessen, neutrales Bleisalz zu beiden hinzugefügt u. in dem einen den reduzierenden Zucker sofort, in dem anderen nach 100 Stdn. Aufbewahrung bestimmt. Die Resultate fielen gleich aus. Bezüglich des dritten Punktes zeigen endlich die Bestimmungen des Vfs., daſs man den reduzierenden Zucker unter Anwendung von neutralem essigsaurem Blei genauer als mit basischem Salze bestimmen kann. (ZRüb. 1890. 1037—39. Dez. 1890.) SACHSSE.

H. Ost, *Bestimmung der Zuckerarten mit Kupferkaliumcarbonatlösung*. Vf. hat bereits früher (**90**. I. 946; **90**. II. 1034) ein für die Zuckerbestimmung brauchbares SOLDAINI'sches Reagens (23,5 g $CuSO_4 + 5H_2O$, 250 g K_2CO_3, 100 g $KHCO_3$ pro Liter) angegeben. Die Lsg. desselben ist unbegrenzt lange haltbar und greift Rohrzucker viel weniger an als FEHLING'sche Lsg., so daſs ein Gehalt von 100 Tln. Rohrzucker und mehr auf 100 Tle. reduzierenden Zucker die Bestimmung des letzteren gar nicht beeinfluſst. Eine Lsg., welche Rohrzucker am wenigsten angreift (3,6 g $CuSO_4 + 5H_2O$ pro Liter), hat Vf. ebenfalls schon früher (**90**. II. 1034) angegeben. Die Einw. der Cu-K-Carbonatlsg. auf die Monosaccharide ist zwar langsamer als die der FEHLING'schen Lsg., indes ist nach 10 Minuten langem Kochen die Abscheidung des Kupferoxyduls wirklich beendigt, so daſs man nach längerem Kochen fast genau dieselbe Cu-Menge findet, wie nach 10 Minuten. Die Menge des durch die Gewichtseinheit Zucker aus der Cu-K-Carbonatlsg. gefällten Oxyduls ist $1^1/_2$—2 mal gröſser als die aus FEHLING'scher Lsg. gefällte Menge, was die Genauigkeit der Analyse sehr erhöht. Der Wirkungswert der Cu-K-Carbonatlsg. gegen die einzelnen Zuckerarten weist erhebliche Unterschiede auf, weshalb diese Lsg. zuweilen zur Bestimmung mehrerer Zuckerarten neben einander benutzt werden kann. Die längere Kochdauer, welche die Cu-K-Carbonatlsg. fordert, ist bei der Gewichtsanalyse kaum von Belang, wohl aber wird dadurch die Maſsanalyse wesentlich verzögert, so daſs für diese, namentlich bei allen Annäherungsbestimmungen, die FEHLING'sche Lsg. den Vorzug verdient.

Zur Ausführung der Gewichtsanalyse werden 50 ccm Cu-K-Lsg., enthaltend 298,7 mg Cu in einem Becherkölbchen mit 25 ccm Zuckerlsg. u. W. versetzt, so daſs das Gesamtvolum stets etwa 75 ccm beträgt, zum Sieden erhitzt (etwa 5 Minuten) und 10 Minuten in mäſsigem Sieden gehalten. Die Zeitdauer allzuängstlich festzuhalten, ist nicht erforderlich. Nun wird in einem Strome kalten W. abgekühlt (2 Minuten) und mit Hilfe der Wasserluftpumpe durch ein Asbeströhrchen filtriert (5 Minuten). Vor dem Auswaschen mit lauwarmem W. wäscht man das Kupferoxydul mit einigen Kubikzentimetern einer etwa 10%ig. K-Dicarbonatlsg., um eine Zers. der anhängenden blauen Lsg. sicher zu vermeiden. Zur Ausführung der Maſsanalyse werden ebenfalls 50 ccm Cu-Lsg. mit 25 ccm Zuckerlsg. u. W. 10 Minuten gekocht. Die Menge des Zuckers wird durch Probieren so bemessen, daſs eben die blaue Farbe der filtrierten Lsg. verschwindet.

1. *Invertzucker*. Die folgende Tabelle giebt die gefundenen Faktoren, d. h. die durch 1 mg Invertzucker gefällten Milligramme Cu bei Anwendung verschiedener Zuckermengen, und zwar für 10—25 mg Invertzucker bei einer mittleren Kochdauer von 6—10 Minuten, für 50—100 mg Invertzucker bei 10 Minuten Kochdauer:

Invertzucker	10	20	25	50	65	75	80	90	95	100
Faktor . .	3,18	3,40	3,36	3,41	3,35	3,27	3,24	3,12	3,03	2,99

Trägt man diese Faktoren mit dem zugehörenden Invertzucker in ein Koordinatensystem ein, so erhält man ein graphisches Bild von der Abhängigkeit dieses Faktors vom Kupferüberschuſs. Maſsanalytisch wurden 50 ccm Cu-Lsg. durch 100 mg Invert-

zucker entfärbt, wenn die im ganzen auf 75 ccm gebrachte Lsg. 10 Minuten gekocht wird.

2. *Dextrose.* Die gefundenen Faktoren bei 10 Minuten Kochdauer sind hier folgende:

Dextrose	15	25	50	60	75	90	102,5
Faktor .	3,2	3,29	3,31	3,28	3,22	3,06	2,90

Nach den Ergebnissen ist für Dextrose nach 10 Minuten Kochdauer das Maximum der Reduktion nahezu erreicht. 50 mg Dextrose ergaben nach 6 Minuten 164,6, nach 10 Minuten 165,5 u. nach 20 Minuten 166,9 mg Cu. Die Kochdauer braucht also nicht allzu ängstlich eingehalten werden. Maſsanalytisch werden 50 ccm Cu-Lsg. durch 102,5 mg Dextrose entfärbt.

3. *Lävulose.* Für 10 Minuten Kochdauer ergaben sich die folgenden Faktoren:

Lävulose	15	25	35	50	60	75	90	98	99
Faktor	3,41	3,49	3,53	3,53	3,49	3,35	3,13	3,02	3,01

Die Einzelbestimmungen ergaben je nach der Kochdauer etwas gröſsere Differenzen als bei Dextrose. Die mit 50 mg Lävulose bei 6, 10 u. 15 Minuten erhaltenen Cu-Mengen betragen 173,8, 176,5 u. 179,2 mg, die für 10 Minuten erhaltenen schwankten zwischen 174,7—177,7 mg. (Die aus dem oben angegebenen Faktor für 50 mg 3,53 sich berechnende Zahl 50 $\times$ 3,53 = 176,5 mg ist das Mittel.) Die Unterschiede entstehen nicht durch Verschiedenheit der Präparate, sondern durch ungleiche Dauer des Anwärmens u. verschieden starkes Sieden. Maſsanalytisch werden 50 ccm Cu-Lsg. im Mittel durch 99 mg Lävulose entfärbt, doch ist auch hier, wie bei dem gewichtsanalytischen Verfahren die Genauigkeit etwas geringer als bei Dextrose.

4. *Galaktose* und 5. *Arabinose.* Die Faktoren für 10 Minuten sind:

	15	25	50	60	70	95	115	117
Fakt. (Galak.)	2,90	2,87	2,89	2,86	2,82	2,72	2,56	2,55
Fakt. (Arab.)	—	2,99	3,04	—	2,98	2,85	—	—

Maſsanalytisch werden 50 ccm Cu-Lsg. durch 117 mg Galaktose u. durch 109,5 mg Arabinose entfärbt.

6. *Milchzucker.* Derselbe besitzt nur das halbe Reduktionsvermögen der Dextrose u. wird viel langsamer angegriffen. Ein scharfer Endpunkt der Reduktion ist nicht vorhanden, da die Menge des gefällten Cu nach 10, 15 bis 30 Minuten langem Kochen immer noch erheblich zunimmt. Die Bestimmung des Milchzuckers mit der Cu-K-Carbonatlsg. ist vermutlich kaum genauer als diejenige nach Soxhlet mit Fehling'scher Lsg. Milchzucker giebt bekanntlich bei der Hydrolyse neben Galaktose noch Dextrose, indes schien es nicht ausgeschlossen, daſs noch andere Zuckerarten gleichzeitig entstehen, und es wurde der Vers. gemacht, mit Cu-K-Carbonatlsg. hierüber Aufschluſs zu erhalten. Der Vers. steht nicht im Widerspruche mit der Annahme, daſs Milchzucker aus gleichen Molekülen Dextrose u. Galaktose zusammengesetzt ist, zeigt aber auch, daſs Dextrose u. Galaktose, namentlich letztere durch HCl schon sehr merklich angegriffen werden kann.

7. *Raffinose* wirkt auf die Cu-K-Carbonatlsg. nicht ein, wohl aber nach Hydrolyse, wobei gleiche Moleküle Lävulose, Dextrose und Galaktose entstehen. Eine 0,1%ige HCl genügt nicht mehr, um binnen 10 Stdn. vollständige Hydrolyse zu erzielen, dagegen wurde mit 0,3%iger Säure in etwa 5 Stdn. das Maximum des Reduktionswertes erreicht. Für das Gemenge gleicher Moleküle der genannten drei Zucker hätte bedeutend mehr Cu erwartet werden müssen (bei einem Vers. statt 150 mg Cu 162,2 mg Cu berechnet). Indes zeigte sich, daſs die Lävulose durch Erhitzen mit etwa 0,3%iger Salzsäure eine beträchtliche Verminderung des Reduktionswertes erfährt, und wenn diese auffallende Zersetzlichkeit durch Säuren in

Rechnung gezogen wird, stimmen die Versuche ganz gut mit der Annahme überein, daſs die Raffinose aus gleichen Molekülen, Lävulose, Dextrose und Galaktose zusammengesetzt ist. (ZA. **29**. 637—60. Hannover. Techn.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) SACHSSE.

Zur Weinuntersuchung. (Bericht über die beim internationalen land- u. forstwirtschaftl. Kongreſs in Wien (2.—6./9. 90.) in der Sektion Vc. für land- u. forstwirtschaftl. Untersuchungswesen, Gruppe C: Wein, gefaſsten Beschlüsse. Bericht von B. HAAS.) Die zur Beratung vorgelegten Fragen waren folgende: 1. Welche Grundsätze sollen bei der chemischen Unters. u. Begutachtung der Weine allgemein als Richtschnur dienen? Referenten: W. FRESENIUS u. B. HAAS. 2. Welche internationalen Vereinbarungen wären zur Erleichterung des Weinhandels zu treffen. Referenten: GREGOR Grf. BETHLEN, C. WOLF u. L. ROESLER. A. *Die chemische Untersuchung*. Zweck der Unters. ist, zu beurteilen, ob der Wein rein oder verfälscht, resp. unrationell behandelt, z. B. zu stark geschwefelt ist. Die Prüfung auf absichtlich zugesetzte Gifte etc. ist, wenn nicht ausdrücklich verlangt, nicht nötig, um zu dem Urteile zu berechtigen: Der Wein ist vom chemischen Standpunkte aus nicht zu beanstanden. Es folgen die Verfahren zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile, über die nachstehend nur insofern referiert werden soll, als dieselben von den Beschlüssen der von dem kaiserl. Gesundheitsamte (1884) einberufenen Kommission zur Beratung einheitlicher Weinuntersuchungsmethoden (ZA. **23**. 390) abweichen. 1. *D.* 2. *Darstellung der Resultate.* 3. *A.* 4. *Extraktgehalt.* Für *Süſsweine* ist die indirekte Methode der Bestimmung aus D. des entgeisteten Weines vorzuziehen, wobei es wünschenswert erscheint, bei Angabe der Resultate die Tabelle zu nennen, nach welcher der Extraktgehalt ermittelt wurde (z. B. nach BALLING, nach SCHULTZE etc.). 5. *Freie Säure.* 6. *Glycerin.* Nach der vereinbarten deutschen u. österreichischen Methode. Korrekturen für die Verdunstung des Glycerins bleiben fort. In Süſsweinen nach BORGMANN's Verfahren. 7. *Mineralstoffe.* 8. *Polarisation.* 9. *Zucker.* Nach SOXHLET oder ALLIHN. 10. SO_3. 11. SO_2. Durch Destillation des mit Phosphorsäure versetzten Weines im CO_2-Strome, Auffangen des Destillates in J-Lsg. u. Bestimmung der entstandenen SO_3. 12. P_2O_5. 13. *Weinstein.* Nach NESSLER u. BARTH (A.-Fällung). 14. *Freie Weinsäure.* Nur unter gewissen Umständen vonnöten; nach B. HAAS. 15. *Farbstoffe.* a. *Pflanzenfarbstoffe.* Der Wein wird mit Bleiessig im Überschusse versetzt u. filtriert. Die Farbe des Nd. kann bei echtem Rotweine graublau, blaugrau, aschfarbig oder grünlich sein. Erhält man einen von diesen Nüancen nicht auffallend verschieden gefärbten Nd., so ist eine weitere Prüfung auf andere Pflanzenfarbstoffe zu unterlassen. Heidelbeerfarbstoff giebt mit Bleiessig einen blauen, Malven- u. Hollunderbeerfarbstoff einen grünen Nd. Nur der Farbstoff der Kermesbeeren (Phytolacca) unterscheidet sich von dem des Rotweines in auffallender Weise durch den rotvioletten Pb-Nd. b. *Teerfarbstoffe.* α. Durch Ausschütteln des Filtrates vom Bleiessig-Nd. mit Amylalkohol u. Prüfung des gefärbten Amylalkohols. 100 ccm sind mit 30 ccm Bleiessig zu fällen. β. Durch die Wollprobe nach STROHMER oder ARATA. γ. Durch die HgO-Probe nach CAZENEUVE. Auch die Proben der deutschen Kommission sind empfehlenswert. 16. *Salicylsäure.* Ausschütteln mit CS_2 oder einer Mischung gleicher Volume Ä. u. PAe. u. Prüfen des Verdunstungsrückstandes mit $FeCl_3$. Bei Anwendung von viel mehr als 100 ccm kann eine schwache Färbung auch durch normale Weinbestandteile verursacht werden. 17. *Saccharin.* Es sind nicht mehr als 100 ccm Wein zu verwenden u. nach C. SCHMITT zu prüfen. 18. N_2O_5. Die Prüfung ist mit einer Lsg. von Diphenylamin in konz. H_2SO_4 mit der nötigen Vorsicht gegen Verunreinigungen durch Zusatz von 1—3 Tropfen Wein auszuführen. B. *Beurteilung der Weine.* Grenzzahlen sind nur ein Notbehelf u. sollen nicht schablonenmäſsig angewendet werden, sondern nur als gute Anhaltspunkte da dienen, wo ein groſses statistisches Material vorliegt.

Grundsätze: a. Für die Beurteilung der einzelnen Weinsorten, die von bestimmten Lagen u. Jahrgängen stammen, können nur die Analysen derselben Weinsorten von den gleichen Lagen u. Jahrgängen maſsgebend sein. b. Die zur Beurteilung der Weine im allgemeinen gegebenen Anhaltspunkte bezeichnen ohne Rücksicht auf Traubensorte, Lage u. Jahrgang nur die äuſsersten Grenzen, bis zu welchen man gehen darf, um einen Wein überhaupt noch als Naturwein gelten zu lassen. 1. *Extrakt.* Minimum 14 g im Liter mit der Klausel der deutschen Kommission. 2. *Extraktrest.* 3. *Mineralstoffe.* Minimum 1,3 g im Liter mit der Klausel etc. 4. *Verhältnis der Mineralstoffe zum Extrakte.* 5. *Verhältnis des Alkohols zum Glycerin.* Zu den Beschlüssen der 1884er deutschen Kommission ist hinzuzufügen, daſs erfahrungsgemäſs bei Naturweinen der Glyceringehalt nicht mehr als höchstens die Hälfte des zuckerfreien Extraktes beträgt. Glycerinzusatz ist unbedingt zu beanstanden. 6. *Freie Weinsäure.* Weine, welche bei einem Säuregehalte bis zu 8 g im Liter mehr als $^1/_6$ bis höchstens $^1/_5$ freier Weinsäure enthalten, sind nur dann zu beanstanden, wenn entweder die Quantität der letzteren eine ganz auffallend groſse ist, oder wenn sich ein weiterer Grund zur Beanstandung (z. B. N_2O_5-Gehalt) ergiebt. 7. *NaCl.* 8. SO_3. 9. P_2O_5. Ist besonders bei Medizinalweinen u. Weinen von bestimmten Lagen als Anhaltspunkt wertvoll, im übrigen kein Wertmesser für die Güte des Weines. 10. *N.* Der Gehalt schwankt bei Naturweinen zwischen 0,07—0,8 g im Liter Weine, welche mehr als 0,8 g im Liter enthalten, besitzen einen entsprechenden hohen Gehalt an zuckerfreiem Extrakt u. guten Geschmack; Weine, denen diese Eigenschaften mangeln, sind entweder verdorben oder Hefepreſs-, Geläger- oder Hefeweine. Weine mit weniger als 0,07 g N im Liter sind nur zu beanstanden, falls noch andere Anomalien konstatiert werden können. 11. N_2O_5. Nur bei auffallend hohem N_2O_5-Gehalte u. bei Ggw. eines anderen anomalen Befundes sind Weine zu beanstanden. 12. SO_2. Grenzzahlen fehlen. *Süſsweine.* W. FRESENIUS teilt dieselben ein in 1. *Konzentrierte Süſsweine.* 2. *Mit Alkohol nach kaum begonnener Gärung stumm gemachte.* 3. *Mit Zucker versetzte.* Zur Unterscheidung von 1 von 2 u. 3 dienen die LIST'schen Normen, zur Scheidung von 2 von 3 die Glycerinbestimmung. Über die LEUCHTMANN'schen Vorschläge vergl. **91.** I. 44. Bestimmte Grenzzahlen für den P_2O_5-Gehalt der Süſsweine werden nicht angenommen, besondere Berücksichtigung desselben wird jedoch empfohlen. Die auf die Frage II bezüglichen Beschlüsse sind rein technischer, resp. zolltechnischer Natur. (ZNH. **4.** 258—65.) HEFELMANN.

E. Falck u. **H. Leonhardt,** *Butteruntersuchung.* Reine Naturbutter, deren Bereitung die Vff. in einem Falle selbst überwachten, lieferte im September, in kurzen Zwischenräumen unters., die REICHERT-MEISSL'schen Zahlen 22,6; 21,8; 22,8 u. 23,3. Die Zus. der Butter war folgende: 84,73% Fett, 1,16% Asche, 1,00% NaCl, 1,70% Milchzucker, Caseïn u. Albumin, u. 12,41% W. Die HEHNER'sche Zahl betrug 89,3. Den Grund für das abnorme Verhalten der betr. Butter haben Vff. nicht ermitteln können. Die Butter entstammt dem Rittergute Blankenhain bei Crimmitschau i/S. Es werden daselbst 50—55 Kühe gehalten, wovon 10—15 sächsische Landkühe, die übrigen selbstgezogene Kühe der Glanrasse, mit Simmentaler Stieren gekreuzt, sind. Die Fütterung bestand während des Sommers aus einem Gemenge von Klee- u. Wickengrünfutter; dem W. zum Tränken wurden Biertreber beigemengt. (Vergl. die Unterss. von NILSON, **88.** 641; VIETH, **89.** II. 303. 517; **90.** II. 722. D. Ref.) (ZAng. 1890. 728—29. Zwickau. Lab. d. Vff.) HEFELMANN.

F. Filsinger, *Über Rohglycerine und die Analyse derselben.* Abgesehen von Mischprodd. unterscheidet man drei Arten von Glycerinen: 1. *Saponifikationsglycerine.* Darst.: Durch Autoklaven. — Kalkverseifung in den Stearinfabriken. Stärke: 24, 26, 28 u. 30° Bé. Farbe: hellstrohgelb bis dunkelbraun. Eigenschaften: Die Ware von 28° Bé. enthalte nicht mehr als 0,5% Asche, gebe mit Bleiessig nur einen geringen

Nd. u. in mäfsiger Konzentration mit HCl keine Trübung. Gute Ware von 28° Bé. zeigt K. ca. 138°. 2. *Destillationsrohglycerine.* Prodd. der Verseifung der Fette mit H_2SO_4 mit oder ohne Druck; sind von sehr wechselnder Güte. Geschmack: scharf, astringierend, Geruch: unangenehm fremdartig. Geben bis zu 3,5% Asche, hauptsächlich Chloride u. Sulfate von Ca, K, Na, oft auch CaO u. $CaCO_3$. Bleiessig erzeugt starken voluminösen Nd., HCl weifsliche Trübung in der Kälte, welche sich in der Hitze zu ölartigen, schwarzen Massen vereinigt. Die 28° Bé. haltende Ware sd. fast nie über 125°. Sind oft, durch Seewasser, stark mit Chloriden verunreinigt und enthalten oft viel Glycerinsulfosäure. 3. *Laugenglycerine.* Glycerine aus den Unterlaugen der Seifenfabrikation, Seifenglycerine (Patente von Thomas Tuller u. King, H. Flemming, C. V. Clolus. Sind sehr verschieden zusammengesetzt; enthalten Leim, Harzsäure, Proteïne, KW-stoffe, NaOH, Na_2CO_3, NaSH, NaSCN u. $Na_2S_2O_3$. Gute Ware ist jetzt meist rötlichbraun, zuweilen kaum gelbbraun gefärbt, enthält 80—82% Glycerin, ca. 10% Asche und 8—10% W. und organische Verunreinigungen.

Analyse. Für gereinigte Glycerine genügt die Bestimmung von D. oder K. oder der Dampfspannung unter vermindertem Drucke (im Vaporimeter) nach Gerlach. Das Benedikt-Zsigmondy'sche Permanganatverfahren ist nach dem Vf. das einzige brauchbare zur Gehaltsbestimmung dünner Rohglycerine, der nicht eingedampften Seifenlaugen und der Ausbeute von den Fetten. Die vom Vf. früher gegen das Acetinverfahren von Benedikt u. Cantor erhobenen Bedenken haben sich, bei Berücksichtigung gewisser Nebenumstände, nicht aufrecht erhalten lassen, Vf. empfiehlt sogar das Verfahren bei sehr konz. und Acrylsäureverbb. haltenden Glycerinen. Vf. erwähnt noch die indirekte Bestimmungsmethode der Dynamit-Aktiengesellschaft zu Hamburg als Kontrolle der direkten Methoden. Zur Bestimmung von W. werden in einem tarierten, mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehenen Kölbchen ca. 20 g Glycerin abgewogen und 8—10 Stunden bei 100° getrocknet, nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen und dann noch einige Stunden erhitzt. In der Regel beträgt der Gewichtsverlust nach dem zweiten Erhitzen nur einige Zentigramm und gilt das Glycerin dann als wasserfrei. Zur Ermittelung der Verunreinigungen werden ca. 5 g Glycerin in einer flachen Pt-Schale langsam auf 180° (nach Leop. Mayer auf 150 bis 200°. D. Ref.) erhitzt. Glycerin verdampft hierbei vollständig ohne erhebliche Zers. Wenn sich keine Dämpfe mehr zeigen, wird im Exsikkator erkalten gelassen, gewogen u. nochmals erhitzt, wodurch meist ein annähernd konstantes Gewicht erzielt wird. Die Differenz von Rohglycerin und W. u. Rückstand wird als „Reinglyceringehalt" berechnet, als „Glührückstand" der bis zum Schmelzen geglühte Rückstand. — Diese empirische Methode, welche Leopold Mayer schon vor Jahren empfohlen hat (d. Ref.), soll mit dem Acetinverfahren fast stets gut übereinstimmende Resultate liefern. (ChZ. **14.** 1729—30.) Hefelmann.

R. Brullé, *Nachweis der Verfälschungen des Olivenöles.* Man wendet eine Lsg. von 25 Teilen Silbernitrat in 100 Teilen Äthylalkohol von 90° an. Von dem zu prüfenden Öle bringt man 10 ccm in eine Probierröhre, setzt 5 ccm der Silberlsg. hinzu und erwärmt eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Dann beobachtet man die Färbung: Reines Olivenöl behält seine Durchsichtigkeit und nimmt eine schöne grasgrüne Färbung an, Erdnufsöl wird rotbraun, Sesamöl erhält eine dunkle Rumfarbe, Rüböl wird schwarz, dann schmutzig grün, Leinöl nimmt tiefrötliche Farbe an, Baumwollsamenöl wird schwarz, Mohnöl wird schwarzgrün, Leindotteröl wird ebenfalls schwarz, in dünneren Schichten beim Neigen des Glases ziegelrot. (Cr. **111.** 977.) Sachsse.

Schlufs der Redaktion: den 13. Jan. 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band I. **No. 6.** **4. Februar.**

Apparate.

Walther Hempel, *Über einen prinzipiellen Fehler, welchen die gebräuchlichen Exsikkatoren haben.* Vf. empfiehlt, das Trockenmittel oberhalb der zu trocknenden Substanz anzubringen. Beschleunigt wird die Trocknung durch Abkühlen des oberen Exsikkatorteils. (B. **23**. 3566—68. 12/1. [4/12.] 90.) WAGNER.

H. F. Wiebe, *Über die amtliche Prüfung von Thermometern.* Vor 1885 hatten in beschränktem Umfange Thermometerprüfungen übernommen die Normalaichungskommission, die Kaiserl. Seewarte in Hamburg, sowie die Sternwarte und das physikal. Institut der Universität zu Jena, 1885 übernahm die Normalaichungskommission die amtliche Prüfung von Quecksilberthermometern in gröfserem Umfange, u. 1887 endlich ging diese Befugnis auf die neu gegründete Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Abteilung II, über. — Nachdem Vf. die Vorzüge des Jenaer Glases von SCHOTT und Genossen besprochen, beschreibt er die Prüfung der Thermometer. Dieselbe geschieht entweder durch Vergleichung mit einem Normalthermometer oder, was für Normalthermometer unerläfslich ist, durch Kalibrierung u. Berücksichtigung der thermometrischen Konstanten. Bei Prüfungen zwischen 0 u. 50° bedient man sich eines Wasserbades. Der in der Reichsanstalt benutzte Thermometervergleichungsapparat besteht aus einem grofsen metallenen Cylinder mit Glasaufsatz, durch welchen hindurch die Ablesung der Thermometer geschieht. Der Apparat ist mit W. gefüllt, welches durch einen von aufsen drehbaren, mit Flügeln versehenen Einsatz, der zugleich als Träger für die Thermometer dient, in Bewegung gesetzt werden kann, um eine gleichmäfsige Temperatur in dem Wasserbade zu erzielen. Den Cylinder umgiebt ein zweiter, in welchen Dampf einströmt, wodurch eine allmähliche Temperaturerhöhung bewirkt werden kann. — Über 50° werden Damfbäder in geeigneten Apparaten benutzt (Fig. 20). In dem Kessel *K* wird eine Fl. mit konstantem K. zum Sd. gebracht, die Dämpfe steigen in dem inneren Cylinder in die Höhe, gehen durch die Öffnungen *n* in den äufseren Cylinder und stehen hier durch das Rückflufsrohr *r* mit der Atmosphäre in Verb.; *r* ist von einem Kühler umgeben, wodurch der

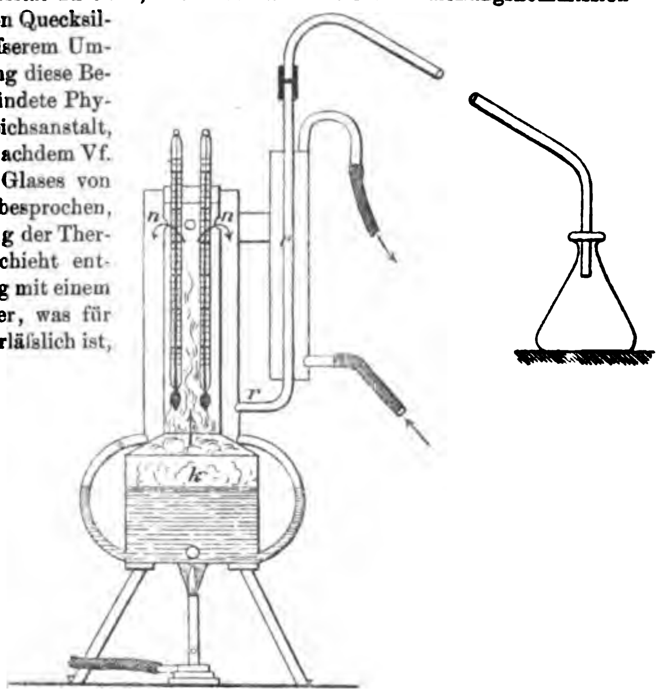


Fig. 20.

Dampf nahezu vollständig kondensiert wird. Die kondensierte Fl. fließt durch die seitlichen Arme wieder in x zurück. Zur größeren Vorsicht ist an r noch ein Glasrohr gesetzt, das in eine Vorlage führt. Mittels dieses Apparates kann man unter Verwendung geeigneter Fll. stundenlang nahezu konstante Temperaturen erhalten. Solche Fll. sind folgende, von C. A. F. KAHLBAUM in Berlin bezogene Substanzen:

Substanz.	K. 760 mm	Substanz.	K. 760 mm
Chloroform . . , . . .	60,6	Paraldehyd	124,6
Methylalkohol	64,5	Amylalkohol	129,8
Methyl-, Äthylalkohol 1 : 1	69,8	Xylol	139,4
Methyl-, Äthylalkohol 3 : 7	72,4	Amylacetat	140,0
Äthylalkohol	78,1	Bromoform	148,9
Äthyl-, Propylalkohol 16:3	79,8	Terpentin	etwa 160
Benzol	79,9	Anilin	184,3
Äthyl-, Propylalkohol 7 : 4	82,2	Dimethylanilin	194,0
Isobutylbromid	87,4	Methylbenzoat	199,3
Äthyl-, Propylalkohol 1 : 8	91,5	Toluidin	199,5
Propylalkohol	96,0	Äthylbenzoat	212,3
Wasser	100,0	Chinolin	235,9
Isobutylalkohol	105,7	Amylbenzoat	259,5
Toluol	109,4	Glycerin	290,1
Isobutylacetat	114,1	Diphenylamin	301,9

Wegen der Kostspieligkeit obiger Fll. benutzt die Reichsanstalt jetzt einen demnächst zu beschreibenden Apparat mit Benutzung der KK. bei vermindertem Druck, welcher die Herstellung konstanter Bäder, vorläufig zwischen 50 u. 140°, bei jedem beliebigen Temperaturpunkt gestattet.

Die *Kalibrierung*, die zweite Methode der Prüfung, wird zweckmäßig so ausgeführt, daß man durch vollständige Kalibrierung einige Hauptpunkte festlegt und dann durch eine Hilfskalibrierung mit kleinen Fäden die Zwischenpunkte bestimmt. Darauf ermittelt man den Fundamentalabstand, d. h. den Abstand des korr. K. von dem fundamentalen (für 100° deprimierten) Eispunkt. Die Lage des letzteren nach Erwärmung auf t° ergiebt sich für Jenaer Glas nach der A. BÖTTCHER'schen Formel: $E_t = E_{100} + 0{,}000\,55\,(100 - t) + 0{,}000\,0008\,(100 - t)^2$. Die Korrektion für die vom Hg-Thermometer angegebene Temperatur berechnet sich dann nach dem Ausdruck: Korrektion $= k_t + \frac{S - E_{100}}{100}\, t - E_t$, worin k_t den Kaliberfehler t, S den korr. K., E_{100} den fundamentalen u. E_t den zu t gehörigen Eispunkt bedeuten.

Schließlich sind noch die Reduktionen auf Luftthermometer in Rechnung zu ziehen. Bei Vergleichungen der Quecksilberthermometer aus Jenaer Glas mit dem Luftthermometer berechnete sich nach den Verss. der Reichsanstalt: $\delta = -0{,}000\,0280\,(100 - t)\,t - 0{,}000\,000\,299\,(100 - t)^2\,t$, worin t die Temperatur des Hg-Thermometers und δ seine Abweichung vom Luftthermometer bedeuten. Die Größe von δ ergiebt folgende Tabelle:

t^0	δ	t^0	δ
0	0,00	100	+0,10
20	−0,08	180	+0,06
40	−0,11	200	−0,04
60	−0,10	220	−0,21
80	−0,05	240	−0,46
100	0,00	260	−0,82
120	+0,05	280	−1,30
140	+0,09	300	−1,91

Vf. erwähnt, dafs die von der Reichsanstalt in den beigegebenen Prüfungsbescheinigungen angegebenen Fehler stets auf den ganz eintauchenden Hg-Faden bezogen sind. Die Korrekturen für den herausragenden Faden für Thermometer aus Jenaer Glas nach RIMBACH (**90.** I. 148) stimmen mit den Verss. der Reichsanstalt sehr nahe überein. Thermometer, welche für Temperaturen über 100° gebraucht werden sollen, werden vor der Prüfung erst andauernd auf hohe Temperaturen erhitzt, um die nachträglichen Änderungen möglichst zu beschränken. — Bei Prüfungen unter Null bis —33° bedient man sich der Gefrierpunkte gesättigter Salzlsgg. (KCl, NaCl u. $CaCl_2$), für tiefere Temperaturen dient als Bad ein Gemenge fester CO_2 mit verschiedenen A.-W.-Gemischen, welche einen sirupartigen Brei bilden und bei Überschufs an fester CO_2 hinreichend lange konstante Temperaturen geben. Feste CO_2 sd. unter Atmosphärendruck bei —78,8°. Ein Gemisch von fester CO_2 mit 85,5%ig. A. giebt eine konstante Temperatur von —68°, ein solches mit 73%ig. A. eine Temperatur von —53° etc. — Für Temperaturen über 300° werden Bäder von schm. KNO_3, bezw. KNO_3 und $NaNO_3$ zu gleichen Teilen, benutzt. Das Gemisch ist ziemlich leichtflüssig und schm. bei 230°. Bei untergesetzter Flamme mufs man beständig rühren und die Hitzeausstrahlung durch Asbestschirme möglichst vermeiden. — Hg-Thermometer aus Jenaer Glas, welche oberhalb des Hg mit N gefüllt sind, lassen sich nach vorgängiger andauernder Erhitzung auf ca. gut bis zu 450° verwenden. (ZA. **30.** 1—9. Charlottenburg. Physik.-techn. Reichsanstalt.) HEFELMANN.

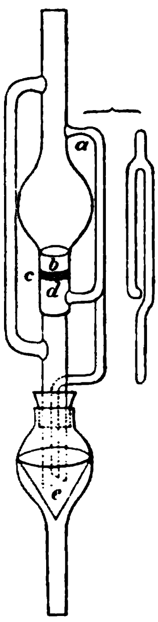


Fig. 21.

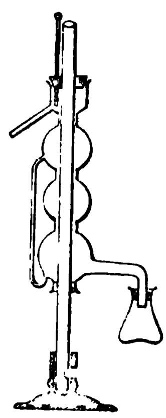


Fig. 22.

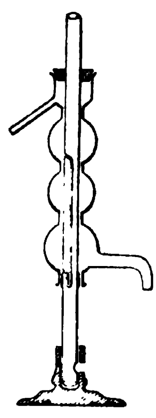


Fig. 23.

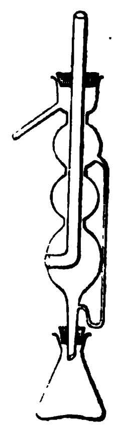


Fig. 24.

O. Henzold, *Modifizierter Soxhlet'scher Extraktionsapparat.* Der App. (Fig. 21) besteht aus einer in der Mitte birnförmig erweiterten Röhre, welche die Substanz aufnimmt. Letztere kommt ohne Papierpatrone in den App. Unterhalb der Erweiterung befinden sich zwei Wattepfropfen *b* und *d*, welche eine Schicht Knochen- oder Blutkohle, *c*, einschliefsen. Die äther. Fettlsg. mufs auf ihrem Wege zum Heberrohe *e* passieren und geht vollkommen klar durch das im unteren Apparate befindliche

Faltenfilter *e*. Um das bei manchen Apparaten zu beobachtende fortwährende Abhebern der äther. Fettlsg. zu beseitigen, ist das Heberrohr mit dem oberen Teil des Extraktionsrohres, das in der Mitte auf etwa 1 mm eingeschnürte Verbindungsstück *a* nochmals verbunden. — ALT, EBERHARD u. JÄGER, Ilmenau i. Th., liefern den Apparat. (ZA. **30**. 15—16. Kiel. Milchwirtsch. Versuchsstation.) HEFELMANN.

Greiner u. **Friedrichs**, *Apparate zur fraktionierten Destillation*. Die Apparate (Fig. 22—24) sollen eine Regulierung der Kühlung während der Dest. zulassen. Durch die äufsere, mit kugelförmigen Auftreibungen und den nötigen Zu- und Abgangswegen versehene Röhre wird eine zweite offene Röhre geführt. Beide Röhren sind entweder mittels Korks oder Schliffes oder Einschmelzung verbunden. Zwischen diesen beiden Röhren müssen die in dem Destilliergefäfse entwickelten Dämpfe durchstreichen. Da die innere Röhre einen rasch aufsteigenden Luftstrom verursacht, so wirkt dieselbe als Kühler. Schliefst man das innere Rohr durch einen Stopfen, so hört die Kühlung auf. Die innere Röhre kann, mit beschwertem Fufs versehen, als Stativ dienen (Fig. 22 u. 23). Das Rückflufsrohr, das füglich entbehrlich ist, kann entweder an der Seite des äufseren oder im Inneren des engen Rohres angebracht werden. (ZA. **30**. 17.) HEFELMANN.

Anorganische Chemie.

Hugh L. Callendar u. **E. A. Griffiths**, *Über eine Bestimmung des Siedepunktes des Schwefels u. über eine Methode zur Fixierung von Platinwiderstandsthermometern durch Beziehung auf denselben*. Um die Fixpunkte von solchen Thermometern, die auf der Veränderung des Leitungswiderstandes von Platindrähten durch die Wärme beruhen, noch für eine andere Temperatur als 0 und 100° bestimmen zu können, nahmen die Vff. eine genaue Ermittelung des K. von Schwefel mittels eines Luftthermometers vor. Unter Anwendung der mannigfachsten Vorsichtsmafsregeln gegen Versuchsfehler fanden sie für einen Druck von 760 mm u. dem Werte 980,61 für g K. zu 444,53° C. Bei einem Drucke H_0 ist K. des Schwefels = 444,53 + 0,082 (H_0—760). Die Vff. geben Formeln an, um die an Platinwiderstandsthermometern abgelesenen Temperaturen auf die mit Luftthermometern festgestellten zu reduzieren. Mit drei Platinwiderstandsthermometern wurden folgende Werte für K_{760}. festgestellt:

Anilin	Naphtalin	Salicylsäuremethyläther	Benzophenon
184,13	217,94	223,03	305,82

Triphenylmethan bei 770,8 mm	Quecksilber
356,44	356,76

und folgende Werte für E.:

Zinn	Wismut	Kadmium	Blei	Zink
231,68	269,22	320,68	327,69	417,57

Die angegebenen Mittelwerte sind bis auf 0,1° genau. (Royal Soc. [18/12.* 90.]; ChN. **63**. 1—2. Cambridge.) BODLÄNDER.

V. H. Veley, *Die Bedingungen der chemischen Reaktion zwischen Salpetersäure und gewissen Metallen*. Kupfer, Quecksilber u. Wismut lösen sich nicht in 30%iger HNO_3, wenn salpetrige Säure weder zu Anfang vorhanden ist, noch nachträglich gebildet wird. Um letzteres zu verhindern, mufs man bei Kupfer u. Wismut eine kleine Menge eines oxydierenden Stoffes wie Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumchlorat oder Permanganat zufügen oder einen Luftstrom durchleiten oder Harnstoff zusetzen, durch welchen die salpetrige Säure zerstört wird. Sind die Bedingungen so,

dafs sich die drei Metalle lösen, so wächst mit der Menge des gelösten Metalles auch die der salpetrigen Säure, vorausgesetzt, dafs die HNO_3 in grofsem Überschusse zugegen ist. Wenn sich die drei Metalle lösen, bildet sich zuerst neben Stickoxyd das Nitrit derselben, dieses wird durch HNO_3 in das Nitrat u. salpetrige Säure verwandelt, jenes reagiert mit HNO_3 unter Bildung von HNO_2 nach der Gleichung:

$$2NO + HNO_3 + H_2O = 3HNO_2,$$

und die salpetrige Säure zers. sich im Momente ihrer Entstehung wieder in HNO_3 u. NO. Bei Lsg. der Metalle in HNO_3 ist HNO_2 immer das Anfangsprodukt der Reduktion. In 1% iger salpetriger Säure lösen sich Kupfer, Quecksilber u. Wismut sehr leicht, und Anwesenheit von HNO_3 in geringem Überschusse hindert eher die Rk., als es sie fördert. Dies beruht wahrscheinlich auf der gröfseren Beständigkeit der HNO_2 in Ggw. von HNO_3. Wasserstoffgas reduziert HNO_3 zu HNO_2 in Ggw. der Nitrate von Blei und Kupfer; Merkurinitrat verwandelt es in Merkuronitrat, bringt aber keine Veränderungen in Lsgg. von Zink- und Wismutnitrat in HNO_3 hervor. (Royal Society; ChN. **63**. 3.) BODLÄNDER.

A. Besson, *Verbindungen des gasförmigen Ammoniaks mit Phosphorchlorür und Phosphorbromür*. Die Verb. des NH_3 mit PCl_3 hat nach ROSE die Zus. $PCl_3.5NH_3$, nach PERSOZ $PCl_3.4NH_3$. Vf. bestätigt die Formel von ROSE. Erhitzt man diese weiss aussehende Verb. im geschlossenen Rohre auf 200°, so wird sie braun, zeigt aber dennoch dieselbe Zus. wie vorher. Auf PCl_5 reagiert Ammoniak sehr heftig, wobei eine weifse, meist aus Salmiak bestehende M. sublimiert u. nach GERHARD die Verb. $PCl_3(NH_2)_2$ entsteht: $PCl_5 + 4NH_3 = PCl_3(NH_2)_2 + 2H_4NCl$. Eine Verb. von PCl_5 u. Ammoniak erhielt Vf., indem er PCl_5 in Tetrachlorkohlenstoff l. u. langsam mit Vermeidung von Temperaturerhöhung trockenes NH_3 einleitete. Es scheidet sich eine weifse Substanz ab, welche an der Luft wenig veränderlich ist u. ohne Veränderung auf 200° erhitzt werden kann. Die Zus. ist $PCl_5.8NH_3$. Phosphorpentabromid giebt unter denselben Bedingungen eine ganz ähnlich aussehende Verb. von der Formel $PBr_5.9NH_3$.

Vf. untersuchte ferner die Einw. des gasförmigen PH_3 auf Phosphorchlorür und Bromür. Mit PCl_3 erhält man bei gewöhnlicher Temperatur festen P_2H und nicht Phosphor, wie ROSE annahm. Es ist das ein bequemes Verfahren zur Darst. des festen P_2H. In der Kälte (—20°) findet die Einw. nicht statt, läfst man aber nach Sättigung bei dieser Temperatur auf die gewöhnliche Temperatur steigen, so entsteht ein reichlicher Absatz von P_2H, zum Zeichen, dafs beträchtliche Mengen von PH_3 in der Kälte absorbiert wurden. Mit PBr_3 ist die Rk. dieselbe, nur dafs sie schon bei —20° stattfindet. (Cr. **111**. 972—74. [22/12.* 90.].) SACHSSE.

M. Nicolas, *Darstellung von reiner Phosphorsäure*. Statt der Schwefelsäure wendet zur Zers. der natürlichen Phosphate Vf. Flufssäure an. Man mufs die käufliche Flufssäure mit mehr als der Hälfte W. verdünnen u. das Phosphatpulver in kleinen Portionen unter Umrühren eintragen, da die Reaktionk äufserst energisch ist. Die Zers. verläuft nach: $3CaO.PO_5 + 3HF = 3CaF + PO_5.3HO$. Man läfst das Phosphat einige Stunden mit der Säure digerieren, wobei man das verdampfende W. ersetzt. Endlich vertreibt man den kleinen Überschufs von HF, es bleibt eine sirupartige dicke Fl., deren Filtrat sehr reine Phosphorsäure enthält. Das Fluorcalcium ist swl. in verd. Flufssäure und Phosphorsäure. (Cr. **111**. 974 bis 975. [22/12.* 90.].) SACHSSE.

R. Fresenius, *Über die Trennung des Baryts vom Kalk*. I. Anschliefsend an die kritische Bearbeitung der Verfahren zur Trennung des BaO vom SrO (**90**. I. 1012; **90**. II. 605) läfst Vf. eine solche der zur Trennung des BaO vom CaO gebräuchlichen Methoden folgen. Zu den Verss. dienten Lsgg. von reinem $BaCl_2$ und

reinem $CaCl_2$, welche abgewogen wurden. Die Reagenzien hatten die nämliche Konz. wie die bei der Trennung des BaO vom SrO benutzten (l. c.). A. *Trennung durch Chromsäure.* Bei einfacher Fällung des BaO als $BaCrO_4$ ergab sich, daſs bei Ggw. von weniger oder mehr Essigsäure u. Ammonacetat mehr oder weniger CaO mit in den Nd. gegangen war, immerhin waren es nur geringe Mengen. Doppelte Fällung des BaO als $BaCrO_4$ lieferte dagegen vollkommen befriedigende Resultate. Ausführung: Die etwa 0,3 g BaO u. 0,25 g CaO enthaltende Chloridlsg. wurde auf 200 ccm verdünnt. Man fügte 2 ccm Essigsäure u. 6 g Ammonacetat, in 20 ccm W. gelöst, hinzu u. setzte zu der erhitzten Lsg. so lange neutrales Ammonchromat hinzu, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden war, filtrierte die erkaltete Lsg. nach 2 Stdn. ab u. wusch den Nd. erst mit Ammonchromat enthaltendem, dann mit reinem W. durch Dekantation aus, u. zwar derart, daſs man den Nd. mit h. W. digerierte, das W. aber erst nach dem Erkalten durch das Filter abgoſs. Nach Entfernung des Ammonacetates brachte man den Nd. mit k. W. auf das Filter.. Der Nd. wurde darauf in 2 ccm HNO_3 gelöst u. nach dem Verdünnen auf 200 ccm mit 5 ccm Ammonacetat- u. 15 ccm Ammonchromatlsg. gefällt. Im übrigen ist das Verfahren genau so wie bei der Trennung des BaO vom SrO. Das Filtrat übersättigte man mit Ammon u. fällte CaO mit Ammoncarbonat als $CaCO_3$.

B. *Scheidung durch Kieselfluorwasserstoffsäure.* Die Trennung nach der bisher üblichen Methode (FRESENIUS, Anleitung zur quantitativen Analyse. 6. Aufl. I. 553) lieferte für BaO ein etwas zu hohes, für CaO ein etwas zu niedriges Resultat. Auch durch sechsmaliges Digerieren u. Auswaschen des Nd. mit k. W. u. Fällen des Filtrates mit wenig Kieselfluſssäure u. $^1/_2$ Vol. A. lieſs sich keine absolute, sondern nur eine befriedigende Scheidung des BaO vom CaO bewirken. Vf. gelangte schlieſslich, wie bei der Trennung des BaO vom SrO, zu einer kombinierten Methode, die, wie folgt, auszuführen ist. 0,25 g BaO u. 0,3 g CaO in Form von Chloridlsg. verdünnt man auf 100 ccm, setzt 17 ccm Kieselfluſssäure zu, rührt gut um u. läſst 12 Stdn. stehen. Man filtriert dann, wäscht bis zum Verschwinden der Cl-Rk. aus (verbraucht 115 ccm W.). Man versetzt die Fl. mit 8 ccm $^1/_2$ Normal-H_2SO_4, läſst absitzen, filtriert, wäscht die Sulfate aus, führt sie durch Schm. mit Na_2CO_3 in Carbonate und letztere in Chloride über. Die Chloride löst man in 13 ccm W., fällt mit 2 ccm Kieselfluſssäure u. 5 ccm A. u. führt das gefällte Kieselfluorbarium wie auch die Hauptmenge desselben in $BaSO_4$ über. Resultate vollkommen befriedigend: 0,0012 BaO zu viel, 0,0001 g CaO zu wenig. (ZA. **30**. 18—23. Wiesbaden. Laborat. des Vfs.)

HEFELMANN.

W. P. Evans, *Versuche zur Darstellung metallischen Chroms aus Chromhexafluorid.* Das angewandte CrF_6 wurde nach der von MAUS verbesserten UNVERDORBEN'schen Methode durch Dest. eines Gemenges von $PbCrO_4$ u. CaF_2 mit konz. H_2SO_4 dargestellt u. enthielt neben CrF_6 nicht unbedeutende Mengen HF u. O. Zur Reduktion verwandte Vf. metallisches Na, Zn u. Kohle u. SiO_2. — 1. *Einw. von Na auf CrF_6.* Bei 400° im Porzellanrohre war etwas CrF_6 reduziert worden; bei 900 bis 1000° in einem eisernen Apparate traten als Hauptprodd. auf: Grünes, amorphes Cr_2O_3, Natriumchromfluorid, eine graue, schwammige M. (25,83% Cr, 71,07% Na, 1,82% Cr_2O_3, 0,11% Fe u. Spuren F), ferner ähnliche, durch Fe u. Fe_2O_3 verunreinigte Prodd. u. Natriumfluorid, das viel Fe u. wenig Cr enthielt. Beim Einleiten von CrF_6 in geschmolzenes Na, in einem mit 6 Tln. Al_2O_3 u. 1 Tl KCl ausgefütterten Hessischen Tiegel enthalten, hatte sich an das Einleitungsrohr eine graue, stalaktitische, in W. groſsenteils l. M. abgesetzt. Der unl. Rückstand erwies sich als Cr mit kleinen Beimischungen von Al_2O_3 u. Cr_2O_3. Das Metall war krystallinisch, unt. dem Mikroskop baumförmige Aggregate von glänzenden antimongrauen bis zinnweiſsen Kryställchen, ll. in H_2SO_4, swl. in HCl, unl. in h. konz. HNO_3. — 2. *Einw. von Zn auf CrF_6.* Leitete Vf. CrF_6 mittels eines Porzellanrohres in ein unter NaCl-

Decke sd. Zn-Bad, so wurde der gröfste Teil unter Chromatbild. vom NaCl absorbiert; im Rohre setzte sich ein glänzender, stahlgrauer, fast diamantharter, krystallinischer Überzug an, der unl. in allen Säuren war u. zu 99,54% aus Cr_2O_3 bestand. Die Bild. desselben folgte wahrscheinlich folgenden Gleichungen:

$$a.\ Cr_2F_6 + 3CrO_3 = 3CrO_2F_2 + Cr_2O_3;\quad b.\ 2CrO_2F_2 = Cr_2O_3 + O + F_2.$$

Im Tiegel war eine Chromzinklegierung mit 0,67—1,81% Cr entstanden. 3. *Einw. von Kohle und SiO_2 auf CrF_6.* Der Vorgang sollte nach folgenden Gleichungen stattfinden:

$$a.\ 2CrF_6 + 3SiO_2 = 2CrO_3 + 3SiF_4;\quad b.\ CrO_3 + 3C = Cr + 3CO.$$

Man leitete CrF_6 durch ein stark erhitztes Porzellanrohr, in welchem kleine Kügelchen einer Mischung von 9 Tln. amorpher SiO_2 u. 4 Tln. fein gepulverter Holzkohle sich befanden. SiF_4 entwich u. beim Öffnen wurden sehr scharfe, bunt angelaufene hexagonale Krystalle von Cr_2O_3 gefunden, neben einer schwarzen M. der Zus.: 8,39% Cr, 31,69% Cr_2O_3, 48,53% SiO_2, 11,39% C. Die Reduktion blieb auch bei Wiederholung dieses Verfahrens eine unvollständige. — CrF_6 kann demnach zur Darst. kleiner Mengen metallischen Cr dienen. Zur Darst. im grofsen aber empfiehlt sich die Methode nicht, da bei der hohen Versuchstemperatur die beigemengten Gase oxydierend auf schon gebildetes Metall einwirken, u. die Trennung des Cr vom Cr_2O_3 sehr schwierig ist. (ZAng. 1891. 18—20. Giefsen. NAUMANN's Labor. d. Univ.)
HEFELMANN.

Georg Kassner, *Ein neue Methode und ein neues Präparat zur Darstellung von rotem Blutlaugensalze.* Billiger als bisher soll Ferricyankalium aus Ferrocyankalium durch Einw. von bleisaurem Ca (vgl. **90.** II. 933) dargestellt werden können. Der Prozefs vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Bleisaures Ca}}{Ca_2PbO_4} + \underset{\text{Ferrocyankalium}}{2Fe(CN)_6K_4} + 4CO_2 = \underbrace{2CaCO_3 + PbCO_3}_{\text{Unl. Gemisch; dient zur Regenerierung von bleis. Ca.}} + \underset{\text{Ferricyankalium}}{Fe_2(CN)_{12}K_6} + K_2CO_3$$

Statt das bleisaure Ca direkt zuzusetzen u. erst in der Fl. mit CO_2 zu zersetzen, kann man dasselbe bereits vorher in PbO_2 u. $CaCO_3$ spalten, indem man Ca_2PbO_4 erst mindestens 24 Stdn. mit k. W. anrührt u. darauf mit Na_2CO_3-Lsg. kocht. Als Nebenprod. entsteht dann NaOH-Lsg. Auf jeden Fall entsteht ein unl. Gemisch von $CaCO_3$ u. basischem Pb-Carbonat, von dem abfiltriert wird. Beim Abdampfen des Filtrates schiefsen schönere Krystalle von Ferricyankalium aus, als nach dem älteren Cl-Verfahren. In der Mutterlauge ist zudem K_2CO_3 enthalten, das besser verwertbar ist, als das nach dem Cl-Verfahren gewonnene KCl. (AÖ.; CAz. **8.** 511 bis 512. Breslau.)
HEFELMANN.

A. Joly, *Ammoniakalische Rutheniumverbindungen.* Vf. hat früher (**89.** II. 245) gezeigt, dafs das Rutheniumnitrosochlorid, $Ru.NO.Cl_3$, durch Ammoniak in das Chlorid einer Ammoniakbase übergeführt werden kann, welche nur zwei Atome Chlor enthält: $Ru.NO.OH.4NH_3.Cl_2$. Die Lsg. dieses ammoniakalischen Chlorids trübt sich nach starkem Ansäuern mit HCl u. Eindampfen u. scheidet ein in W. wl. Rosapulver ab, welches nach Lsg. in sd. W. beim Abkühlen kleine orangefarbene Krystalle giebt, welche die Formel $Ru.NO.4NH_3.Cl_3$ haben. Ganz die entsprechenden Verbb. entstehen mit HJ u. HBr, nämlich: $Ru.NO.4NH_3.Br_3$ u. $Ru.NO.4NH_3.J_3$. Mit Platinchlorid erhält man $Ru.NO.4NH_3.Cl_3PtCl_4$. Die stark saure Lsg., aus welcher sich das Chlorid mit Cl_3 abscheidet, ist so rot wie eine Lsg. von Dichromat. Durch freiwillige Verdunstung scheiden sich je nach ihrer Dicke rote oder gelborangene Prismen ab, welche in Lsg. gegen Methylorange stark sauer sind, während die Verb. mit Cl_3 sich dagegen neutral verhält. Trotzdem ist die Zus. dieser sauren Verb. fast ganz

dieselbe und unterscheidet sich nur durch ein Mehr von $2H_2O$. Die Formel dieser zweiten Verb. ist $Ru.NO.4NH_3.OH.Cl_2.HCl + H_2O$. Beim Erhitzen verliert sie W. u. HCl u. verwandelt sich teilweise in die Verb. mit Cl_2. Mit Platinchlorid erhält man $Ru.NO.4NH_3.OH.Cl_2.PtCl_4$. Unter denselben Umständen erhält man mit dem Bromid Br_2 u. HBr eine ähnliche Verb.

Durch doppelte Zers. mit Silbernitrat giebt das Chlorid $Ru.NO.4NH_3.Cl_3$ das Nitrat $Ru.NO.4NH_3.(NO_3)_3$, welches löslicher als das früher schon beschriebene Nitrat $Ru.NO.4NH_3.OH(NO_3)_2$ ist. Verdampft man eins oder das andere der Chloride mit überschüssiger Salpetersäure zur Trockne, so erhält man dasselbe Salz, kocht man aber die Lsg. der Chloride nur längere Zeit mit Salpetersäure, so nimmt die Fl. eine rote Farbe an und läfst Krystalle des sauren Salzes $Ru.NO.4NH_3.OH.(NO_3)_2 + NO_3H$ fallen.

Die Sulfate sind komplizierter zusammengesetzt u. zahlreicher, sie krystallisieren gut, einige derselben zers. sich aber, wenn man sie wieder in W. l. u. durch wiederholtes Umkrystallisieren zu reinigen versucht. Verdampft man das Chlorid $OH.Cl_2$ oder Cl_3 mit einem schwachen Überschusse von Schwefelsäure und krystallisiert das Prod. aus saurer Lsg. um, so erhält man das saure Salz $4(Ru.NO.4NH_3).6SO_4 + H_2SO_4 + H_2O$ in kleinen gelben Nadeln. Bei Ggw. von etwas k. W. zers. sich dieses Salz und giebt einen fleischroten Rückstand, der sich nur sehr schwer in sd. W. l., u. dessen Lsg. gegen Methylorange neutral ist. Beim Abkühlen erhält man feine Nadeln des Salzes $2(Ru.NO.4NH_3)3SO_4 + 10H_2O$. Die Lsg. dieses Salzes liefert aber bei längerem Kochen ein neues Sulfat, welches dem Chlorid $OH.Cl_2$ entspricht. Vf. hat früher das Sulfat $Ru.NO.4NH_3.OH.SO_4 + H_2O$ beschrieben. Läfst man dasselbe bei Ggw. eines kleinen Überschusses von Schwefelsäure krystallisieren, so erhält man ein saures Salz in roten Krystallen: $Ru.NO.4NH_3.OH.SO_4 + H_2SO_4 + H_2O$. Eine spezielle Beschreibung aller dieser Verbb. wird bei einer anderen Gelegenheit erfolgen. (Cr. **111**. 969—72. [22/12.* 90.].) SACHSSE.

Wm. H. Greene u. **Wm. H. Wahl**, *Legierungen von Natrium und Blei*. Bleinatriumlegierungen wurden durch direktes Zusammenschmelzen von Blei mit Natrium dargestellt und enthielten 3—31% Natrium. Alle sind brüchig u. krystallinisch u. zers. W. je nach dem Natriumgehalte mit mehr oder minder grofser Heftigkeit. Die natriumreichste Legierung ist von grünlicher Farbe und schwärzt sich sofort an der Luft. Von drei den Formeln Na_2Pb_2, Na_2Pb u. Na_4Pb entsprechenden Legierungen, mit 10, 19,5 u. 31,7% Gehalt an Natrium anstatt der für die Formeln berechneten Gehalte von 10, 18,18 und 30,8% wurde D. durch Wägen in Anilin bestimmt. Bei allen war D. beträchtlich höher als der nach der Mischungsregel berechnete Wert, nämlich 6,91, 4,61 und 3,81, anstatt 5,6, 3,7 und 2,7. (Proc. of the Chem. Sect. of Franklin Inst. 1890. Dezbr. Nach eingesandtem Separatabzuge; vgl. auch ChN. **62**. 314.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

K. Auwers u. **John A. Gardner**, *Zur Kenntnis der Tetramethylbernsteinsäure*. In nachstehenden zur Charakterisierung der Tetramethylbernsteinsäure (**89**. II. 690; **90**. I. 581) angestellten Verss. zeigte sich von neuem die Neigung der Säure zur Anhydridbildung, so dafs, wenn nicht das Anhydrid selbst, so doch demselben entsprechende Verbb. gebildet wurden. Resultate: 1. Beim Erhitzen (230°, 2 Stdn., Einschmelzrohr) des aus Tetramethylbernsteinsäure u. Ammoniak erhaltenen Ammoniumsalzes oder beim Erhitzen (100°, 1—2 Stdn., Einschmelzrohr) von Tetramethylbernsteinsäureanhydrid mit wss. Ammoniak resultiert *Tetramethylbernsteinsäureimid*, $C_6H_{12}<^{CO}_{CO}>NH$ (F. 187°, flache Nadeln aus h. W., wl. in Lg., ll. in A., Ä. etc.)

bei der Dest. des Ammoniumsalzes (weiſse Krystalle) entsteht dagegen unter Abspaltung von Ammoniak reines *Säureanhydrid* (F. 147°). 2. Tetramethylbernsteinsäure (1 Mol.) und Anilin (2 Mol.) wirken beim kurzen Sieden unter Bildung von Tetramethylbernsteinsäureanil, $C_8H_{12}<{CO \atop CO}>N.C_6H_5$ (F. 88°, Nadeln aus h. verd. A. oder Bzl.-Lg.), auf einander ein. 3. Mit Phenylhydrazin liefert Tetramethylbernsteinsäure beim Erhitzen die *Hydrazinverb.:*

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C.CO.NH \\ (CH_3)_2C.CO.N.C_6H_5\end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix}(CH_3)_2C.CO \\ (CH_3)_2C.CO\end{matrix}>N.NH.C_6H_5,$$

(F. 124°, flache, glzd. Nadeln, l. in A., Ä. etc., wl. in Lg.). 4. Das Einwirkungsprod. von Chlorphosphor auf die Säure, resp. von PCl_5 auf das Anhydrid war stets Tetramethylbernsteinsäureanhydrid (F. 147°). 5. Die Tetramethylbernsteinsäure liefert wie die übrigen Bernsteinsäuren mit Resorcin Fluoresceïnkörper (amorph, rote alkal. Lösung mit grüner Fluoreszenz). (B. **23**. 3622—25. 12/1. [1/12. 90.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WACHTER.

M. Guthzeit und **O. Dressel**, *Über alkylsubstituierte Dicarboxylglutakonsäureester u. über eine neue Synthese von α-α-(R-R') Dialkylglutarsäuren.* Ist das labile Wasserstoffatom des Dicarboxylglutakonsäureesters die Ursache der Kondensation desselben zu (6)-Äthoxyl-α-pyron-(3.5)-dicarbonsäureester (unter Alkoholaustritt beim Erhitzen im Vakuum) (**89**. II. 368), so war anzunehmen, daſs bei Ersatz jenes Wasserstoffatomes durch ein Alkyl die Fähigkeit zur Kondensationsbildung verloren geht. In der That destillieren *Äthyldicarboxylglutakonsäureester*, $(C_2H_5O.CO)_2C(C_2H_5)$—CH=$C(CO_2.C_2H_5)_2$ (K. 195—202° bei 11 mm, farbl. Öl; erhalten durch Erhitzen der betr. Natriumverb. mit überschüss. Jodäthyl auf 170—180°, 3—4 Stdn.) u. *Benzyldicarboxylglutakonsäureester*, $(C_2H_5O.CO)_2C(CH_2.C_6H_5)$—CH=$C(CO_2.C_2H_5)_2$ (F. 78°, K. ca. 240° bei 11—12 mm, glasglzd. Rechtecke aus verd. A.; A. **222**. 260) unzersetzt. Hierdurch ist für die obige Auffassung des Kondensationsvorganges zwar noch kein völlig scharfer Beweis erbracht, eine weitere Unters. der Vff. (Veröffentlichung demnächst) über die Einw. von Ammoniak auf das Pyronderiv. ergab jedoch mit Sicherheit die Richtigkeit der angenommenen Konstitutionsformel. Von diesen Alkyldicarboxylglutakonsäureestern versuchten Vff. durch Reduktion mit Zinkstaub und Eg. zu den entsprechenden Dicarboxylglutarsäureestern, $(C_2H_5O.CO)_2CR—CH_2—CH(CO_2.C_2H_5)_2$, von diesen durch Verseifung zu α-Alkylglutarsäuren u. von letzteren durch Behandeln mit Natriumäthylat u. einem neuen Alkylhalogen, Verseifung des Prod. und CO_2-Abspaltung zu α-α-(R-R')Dialkylglutarsäuren zu gelangen, welche wegen der stereometrischen Verhältnisse Interesse boten. Die Reduktionsversuche mit dem Benzyldicarboxylester führten zu ungünstigen Resultaten; Äthyldicarboxylglutakonsäureester wurde dagegen leichter zu dem Körper $C_{17}H_{28}O_8$ (K. 195—197° bei 10—11 mm, Öl) reduziert, welcher Ester mittels alkoh. Natriumäthylat u. Benzylchlorid in *Benzyläthyldicarboxylglutarsäureester*, $(C_2H_5O.CO)_2C(CH_2.C_6H_5)—CH_2—C(C_2H_5)(CO_2.C_2H_5)_2$ (K. 210—230° bei 12 mm, dickflüssiges Öl) und dieser bei Verseifung und CO_2-Abspaltung (100—210°) in *Benzyläthylglutarsäure*, HOCO—$CH(CH_2.C_6H_5)—CH_2—CH(C_2H_5)—CO_2H$ (fast farblos. Sirup) übergeführt wurde. Letztere Säure giebt Ndd. mit Lsgg. von Ag, Cu, Pb, Hg, Co, Ni, Zn u. Mn, nicht mit $BaCl_2$ und $CaCl_2$ in der Kälte, dagegen beim Erwärmen.

Aus Äthyldicarboxylglutakonsäureester gewannen Vff. durch Verseifen mit wss.-alkoh. Kali nach dem Ansäuern (heftiges Aufbrausen) *Äthylglutakonsäure*, HOCO—$CH(C_2H_5)$—CH=CH—CO_2H (F. 118—120°, weiſs, krystallinisch), welches Produkt vielleicht ein Gemenge der beiden stereochemisch isomeren Säuren ist. (B. **23**. 3179—86. 24/11. [27/10.] 90. Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

William Orren Emery, *Über den β-Acettricarballylsäureester.* Diese Verb. hat Miehle (H. I. 706) aus Chloressigester u. Natriumacetbernsteinsäureester nicht rein erhalten. Verf. fand sie als Nebenprod. der Darst. von Acetbernsteinsäureester aus Acetessigester und Bromessigester. Die Reindarstellung gelang durch Destillation unter vermindertem Druck.

β-Acettricarballylsäureester, $C_{14}H_{22}O_7$, K_{16}. 190°, $D^{20}{}_4$. 1,12141, Hydrazon, $C_{20}H_{28}N_2O_6$, Prismen aus Essigester, F. 100—101°. (B. **23.** 3755—56. 12/1. [17/12.] 90. Bonn. Univ.-Lab.) Wagner.

D. Vitali, *Charakteristische Eigenschaften einiger fetter Öle.* Mischt man Olivenöl mit dem doppelten Volum Ä., so erhält man eine gelbliche Lsg. Bringt man einige Tropfen einer Mischung aus gleichen Tln. konz. Schwefelsäure u. Salpetersäure hinzu, so entsteht eine lebhafte Rk., nach deren Aufhören die Fl. beinahe farblos wird. Baumwollsamenöl wird unter denselben Bedingungen deutlich gelb, und dieselbe Färbung tritt auch in dem Gemisch beider Öle ein, so daſs man in demselben noch 10—15% des Baumwollöls erkennen kann. Man bringt ungefähr 5 ccm des verdächtigen Öles in ein Probierglas, mischt mit dem nötigen Volum Ä. und läſst vorsichtig 5 Tropfen des Säuregemisches hinein fallen. Die Mischung bleibt nach dem Aufhören der Rk., wie gesagt, farblos, auch dann noch, wenn man weitere 15 Tropfen des Reagens hineinfallen läſst, sobald das Öl reines Olivenöl ist. Enthält dasselbe Baumwollöl zu 10—15%, so wird die Lsg. nach 5 Tropfen auch etwas farblos, nimmt aber bleibend gelbe Färbung nach Zusatz der weiteren 15 Tropfen des Reagens an. Die Färbung beruht auf der Oxydation eines Bestandteiles des Baumwollöles, wahrscheinlich dessen Farbstoff, denn man erhält noch bessere Resultate, wenn man die ätherischen Lsgg. der Öle mit Natriumhypochlorit u. verd. HCl behandelt. Dieselbe Methode kann auch zur Entdeckung von Sesamöl angewandt werden, welches sich gegen das Säuregemisch ganz ähnlich verhält. Man unterscheidet aber Baumwollöl und Sesamöl dadurch, daſs letzteres mit Hypochlorit u. HCl farblos wird u. bleibt. Erdnuſsöl verhält sich gegen das Säuregemisch wie gegen Hypochlorit wie Olivenöl. Man kann aber beide Öle unterscheiden, weil das Olivenöl, in Ä. gelöst, nach vorsichtiger Behandlung mit Kaliumchlorat und Schwefelsäure eine ätherische, farblose Schicht u. darunter eine wss., etwas trübe u. weiſsliche Schicht giebt, während das Erdnuſsöl eine gelblichweiſse ätherische Schicht u. eine wss. trübe, rotbraun gefärbte Schicht liefert. Baumwollöl giebt eine gelbe ätherische Schicht u. eine farblose wss. Schicht. Bei Sesamöl ist die letztere grün. Öl von süſsen Mandeln verhält sich wie Olivenöl, färbt sich aber zum Unterschied von diesem mit dem Säuregemisch u. mit Hypochlorit u. HCl gelb.

Ein anderes Unterscheidungsmittel der Öle ist Goldchlorid. Man l. ca. 5 ccm Öl in 10 ccm Ä. u. setzt zu der Lsg. unter Umschütteln $^1/_2$ ccm Goldchlorid u. ca. 1 ccm konz. Kalilauge. Mit allen Ölen findet eine schnellere oder langsamere Reduktion des Goldsalzes statt, bei dem Olivenöl tritt sie augenblicklich ein, und das Filtrat zeigt dann eine jedem Öle eigentümliche gelbliche oder grünliche Färbung oder ist farblos. (Or. **13.** 361—63. November 1890.) Sachsse.

A. Ladenburg, *Über das Diäthylendiimin (Piperazin).* Vf. fand, daſs Diäthylendiimin (**88.** 465. 1303) ein Benzoylderivat liefert, welches wie das des Diäthylendiamins (**91.** I. 83) bei 191° schmilzt. Die Identität ist wahrscheinlich. (B. **23.** 3740 bis 41. 12/1. [20/12.] 90.) Wagner.

K. Farnsteiner, *Einwirkung einiger anorganischer Salze auf das optische Drehungsvermögen des Rohrzuckers.* Die spezifische Drehung des Zuckers in einer Lsg. von a. Gewichtstln. Zucker und b. Gewichtstln. W. sei $[\alpha]_{,}$. Durch den Zusatz von c. Gewichtstln. eines Salzes möge die spezifische Drehung $= [\alpha]_{,,}$ werden, dann ist unter den gegebenen Umständen $[\alpha]_{,} - [\alpha]_{,,}$ die der Einw. von c Gewichtstln.

Salz entsprechende Gröfse. Einem anderen Werte von c würde eine andere Differenz entsprechen. Man kann so durch Änderung der Salzmenge bei konstantem Verhältnisse von Zucker u. W. für die Einw. eines Salzes Werte gewinnen, welche, da sie die Einw. verschiedener Mengen eines Salzes unter denselben Bedingungen darstellen, sehr wohl vergleichbar sind. Die Einw. eines Salzes wird aufser von seiner Menge inbezug auf den Zucker auch von der in der Lsg. vorhandenen Wassermenge abhängig sein. Eine solche Abhängigkeit mufs aus der Unters. von Lsgg. hervorgehen, welche ein konstantes Gewichtsverhältnis von Zucker und Salz, dagegen eine steigende Menge von W. enthalten. Schliefslich kann man noch die Änderung der spezifischen Drehung verfolgen, welche sich aus Lsgg. von konstantem Gewichtsverhältnis von Salz zu Wasser und wechselnden Mengen Zucker ergiebt. Diesen Gesichtspunkten gemäfs wurden für jedes Salz drei Gruppen von Lsgg. hergestellt und untersucht.

I. *Einwirkung steigender Mengen von Salzen bei konstantem Verhältnis von Zucker zu Wasser.* Die Zusammenstellung der Versuchsresultate zeigt, dafs die Chloride von Sr, Ba u. Mg die spezifische Drehung des Zuckers herabdrücken. Die Einw. nimmt zu mit steigender Menge der Salze. Die durch steigende Mengen von $CaCl_2$ erzeugte Einw. besteht zunächst auch in einer Verminderung des Drehungsvermögens, welche jedoch bei einer bestimmten Menge von Salz ein Maximum erreicht, bei weiterem Zusatze null wird u. schliefslich in eine Erhöhung des Drehungsvermögens übergeht. Die Dichte der entsprechenden Lsgg. zeigt ein stetiges Wachstum, nur der direkt beobachtete Drehungswinkel bekommt abnorme Werte bei steigenden Mengen des Salzes.

II. *Abhängigkeit der Einwirkung der Salze von der gegenwärtigen Wassermenge.* Überall tritt auf Zusatz von W. eine Erhöhung des Drehungsvermögens, also eine Verminderung der Einw. der Salze auf. In den verdünntesten Lsgg. wird die Einw. der Salze fast ganz aufgehoben. Dieses Ergebnis zeigt, dafs bei Unterss., deren schliefslicher Zweck der Vergleich der Einw. wechselnder Mengen eines Salzes oder gleicher Mengen verschiedener Salze ist, es durchaus geboten ist, das in den Lsgg. vorhandene W. zu berücksichtigen.

III. *Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der Menge des Zuckers in Lsgg., in denen das Verhältnis von Salz zu Wasser konstant ist.* Es ergab sich, dafs in solchen Lsgg. das spezifische Drehungsvermögen des Zuckers von der Menge desselben innerhalb sehr weiter Grenzen fast unabhängig ist.

Die Einw. der Chloride der alkal. Erden u. Alkalien besteht durchweg in einer Verminderung des Drehungsvermögens. Vf. berechnet die den gleichen Salzmengen entsprechenden Depressionen, die um so gröfser sind, je kleiner das Molekulargewicht der Salze ist. Multipliziert man die Depressionen mit dem Molekulargewichte, so erhält man Produkte, die annähernd gleich sind (mit Ausnahme des Prod. Molekulargewicht $BaCl_2$ mal Depression $BaCl_2$). Daher sind für diese Salze die Depressionen umgekehrt proportional den Molekulargewichten. Diese Regelmäfsigkeit gilt in derselben Weise für verschiedene Konzentrationen des Zuckers. Diese Beziehungen bestehen jedoch nur innerhalb jeder Gruppe der Chloride (der Alkalien oder alkal. Erden). Die Gröfse der Depression ist also nicht nur von der Gröfse des Moleküls, sondern auch von seiner chemischen Natur abhängig. (B. **23.** 3570—78. 12/1. Berlin. Chem.-physik. Lab. d. Landw. Hochsch.) SACHSSE.

Edmund O. von Lippmann, *Gummiartige Ausschwitzung an Zuckerrüben.* Vf. beobachtete an einigen gröfseren, jedoch noch unreifen Rüben beim Eintrocknen derselben an der Luft das Ausschwitzen einer harzartigen M., welche sich leicht abtrennen liefs, u. deren sonstiges Verhalten auf ein gummiartiges Kohlehydrat hinwies. Bei der Hydrolyse wurde Arabinose und Galaktose erhalten, eine weitere Zuckerart war anscheinend nicht vorhanden, namentlich war Glykose nicht nachweisbar. Die

gummiartige Substanz dürfte also ziemlich glatt in Arabinose u. Galaktose zerfallen, und zwar derartig, daſs aus einem Molekül je ein Molekül der beiden Zuckerarten abgespalten wird. Ein Körper, der unter Aufnahme von W. in $C_6H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_6$ zerfällt, könnte als einfachste Formel $C_{11}H_{20}O_{10}$ haben, womit auch die Elementaranalyse der ursprünglichen Substanz ungefähr stimmt. (B. **23**. 3564—66. 12/1.) SACHSSE.

Fr. Kehrmann und **J. Messinger**, *Über das Dioxim des Thymochinons*. Die Bildung dieses Körpers ist (**90**. I. 818) schon erwähnt, sie erfolgt durch Erhitzen einer heiſs gesättigten alkohol. Lsg. von Nitrosothymol (Thymochinonmonoxim) mit 2 Mol. NH_4O,HCl, gelblichweiſse Krystalle aus sd. A., unl. in W., NH_3, wl. in Bzl., A., Chlf., k. A., Eg., ll. in Ätzalkali. Alkalische Kaliumferricyanidlsg. verwandelt das Dioxim in p-Dinitrosocymol, $C_{10}H_{12}N_2O_2$, grünlichgelb, fl. mit Wasserdampf unter Zers.; ll. in k. A., Ä., Eg., mit grüngelber Farbe, die beim Erhitzen hellgelb wird, F. 72°, dann erstarrt die Fl. und schm. unter Zers. wieder bei 130°. p-Dinitrosocymol wird durch kräftigere Oxydationsmittel, z. B. h. HNO_3 (D. 1,35) in *p-Dinitrocymol*, $C_{10}H_{12}N_2O_4$, verwandelt, Prismen aus h. verd. A., F. 77—78°, ll. in A., Ä., Eg., Bzl., welches durch Sn u. HCl in p-Diamidocymol übergeht, welches schon von LIEBERMANN und ILINSKI erhalten wurde. Das Chlorhydrat ist nach den Vff. luftbeständig und ohne Zers. aus verd. h. HCl umkrystallisierbar. (B. **23**. 3557—64. 12/1. [3/12.] 90. Aachen. Anorgan. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

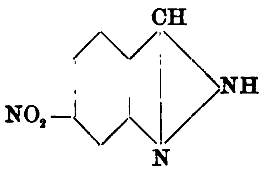
A. Zehra, *Über einige Derivate der m-p-Diamidobenzoësäure*. Die nach KAISER (B. **18**. 2950) dargestellte m-p-Diamidobenzoësäure lieferte folgende Derivate: 1. *Difuranylchinoxalin-m-carbonsäure*, $(HOCO)^4.C_6H_3<{N^2—C.C_4H_3O \atop N^1=C.C_4H_3O}$ (F. 245°, sintert schon bei 235° unter Dunkelfärbung, hellgelbe Nadeln aus A., unl. in W., l. in h. A. mit grüner Fluoreszenz), zeigt saure und basische Eigenschaften, erhalten durch Einw. der Eg.-Lsgg. von Furil auf m-p-Diamidobenzoësäure. Das *Bariumsalz*, $(C_{17}H_9N_2O_4)_2Ba$ (wl. in W.) krystallisiert in schwach gelben Nädelchen; 2. *Diphenylchinoxalin-m-carbonsäure*, $C_{21}H_{14}N_2O_2$ (F. 288° mit gelbl. Farbe, sintert bei 280°, gelbliche Plättchen oder Nadeln aus Eg. oder A.), erhalten mittels Benzil $C_6H_5CO—CO—C_6H_5$ in Eg.-Lsg., zersetzt kohlensaure Salze, löst sich in konz. Salzsäure, wird aus letzterer Lösung durch Wasser wieder gefällt. Derivate: a. *Bariumsalz*, $(C_{21}H_{13}N_2O_2)_2Ba + 3H_2O$, weiſse Nädelchen aus verd. A., wl. in W.; b. *Äthylester*, $C_{23}H_{18}N_2O_2$ (F. 151°, weiſse Nadeln aus h. A., l. in Ä., Bzl.); 3. *Dimethylchinoxalin-m-carbonsäure*, $C_{11}H_{10}N_2O_2$ (F. 257—260°, sintert unter Braun- bis Schwarzfärbung von 250° an, weiſse, gelbstichige Nädelchen aus A., ll. in kohlensauren Alkalien u. konz. Salzsäure), erhalten mittels Diacetyl, $CH_3.CO.CO.CH_3$ (PECHMANN). Das *Silbersalz*, $C_{11}H_9N_2O_2Ag$ krystallisiert in Nädelchen (wl. in h. W.); 4. *Methyloxychinoxalincarbonsäure*, $(HOCO)^4.C_6H_3<{N^2—C.CH_3 \atop N^1=C.OH}$ (Z. 300—330° unter Schwärzung, weiſse, gelbstichige Nädelchen, ll. in h. A., kohlens. Alkalien, wl. in Ä., Bzl., konz. Salzsäure), erhalten mittels Brenztraubensäure. Das Bariumsalz, $(C_{10}H_7N_2O_3)_2Ba + 3H_2O$, krystallisiert in gelblichweiſsen Nädelchen (wl. in h. W.); 5. *Phenylencarbonsäure-m-p-dicarbaminsäuremethylester*, $(HOCO)^4C_6H_3(NHCO_2.CH_3)_2^{1.2}$ (F. u. Z. 340—350°, sintert schon bei 300°, seideglänzende Nadeln, unl. in W., ll. in h. A.), erhalten aus m-p-Diamidobenzoësäure (Eg.-Lsg.) und überschüss. Chlorameisensäuremethylester; 6. *m-Phenylencarbonsäurecarbamid*, $(HOCO)^4C_6H_3<[NH]_2^{1.2}>CO$ (Bräunung bei 360°, mikroskopische Nädelchen oder Täfelchen aus sd. Eg.), erhalten mittels konz. überschüssiger Phosgenlösung in Bzl.; 7. *Diacetyl-m-p-diamidobenzoësäure*, $(HOCO)^4.C_6H_3(NHCO.CH_3)_2^{1.2}$ (F. 218° unter Gasentwickelung, weiſse Nädelchen, ll. in h. A., unl. in W.), erhalten durch Kochen mit überschüss. Essigsäureanhydrid; 8. *Formyl-p-amidobenzoësäure*, $(HOCO)^4C_6H_4(NHCOH)^1$ (F. 268° unter Gasentwickelung, weiſse

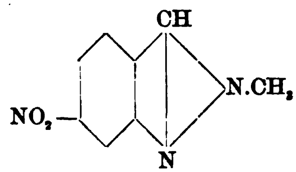
Nadeln, fast unl. in W., ll. in h. A.), erhalten mittels konz. Ameisensäure (1,2), wird durch rauchende Salpetersäure (D. 1,52) zu *m-Nitrosäure*, $(HOCO)^4.C_6H_3(NHOCH)^1(NO_2)^3$ (F. 221° unter Gasentwickelung, schwachgelbe Nadeln aus h. A., unl. in Wasser), nitriert, welche ihrerseits durch Reduktion das *Phenylen-m-carbonsäuremethenylamidin*, $(HOCO)^4.C_6H_3<{NH^3 \atop N^1}>CH$ (Z. 300—325° unter Schwärzung, weiſse Nädelchen, ll. in Eg., wl. in A., fast unl. in W.) liefert. Das HCl-Salz des Amidins krystallisiert in weiſsen, seidenglzd. Nadeln. (B. **23**. 3625—35. 12/1. [8/12. 90.] WACHTER.

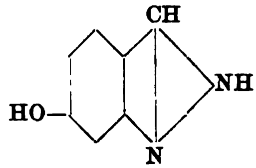
Arnold Reissert u. **W. Kayser**, *Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf α-Oxysäuren und deren Ester* II. In Fortsetzung der Unters. der Einw. von Phenylhydrazin auf Mandelsäure (**90**. I. 264), wobei sich, wie auch bei α-Oxyisobuttersäure, nicht wahre Phenylhydrazide, sondern Pseudophenylhydrazide (weder durch Alkalien, noch durch konz. Salzsäure bei hoher Temperatur in Säure und Phenylhydrazin spaltbar), bilden, erhielten Vff. folgende Resultate: 1. Freie Mandelsäure u. Phenylhydrazin liefern bei kurzer Reaktionsdauer (ca. 1 Stde.) glatt Mandelsäurepseudophenylhydrazid (F. 182°), bei längerer Dauer diesen Körper neben *Mandelsäureanilid*, $C_6H_5.CHOH.CO.NHC_6H_5$ (F. 146°, irisierende Blättchen aus W., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf.). Letzteres entsteht wohl durch Spaltung des Phenylhydrazinmoleküls unter Bildung von Anilin, welches weiter mit der Mandelsäure, bezw. dem zuvor entstandenen Pseudophenylhydrazid reagiert. 2. Mandelsäureäthylester u. Phenylhydrazin reagieren aufeinander unter Bildung von Mandelsäurepseudophenylhydrazid, Benzylidenphenylhydrazin (F. 153°) u. wahrscheinlich dem inneren Anhydrid der Phenylhydrazidophenylessigsäure, $C_6H_5.CH.CO \diagdown\!\diagup N_2H.C_6H_5$ (F. 165—166°, noch nicht rein). 3. Die Konstitution des Mandelsäurepseudophenylhydrazids ist noch nicht aufgeklärt. Derivate desselben: a. *Dibenzoylderivat*, $C_{28}H_{22}N_2O_4$ (F. 208°, weiſse Nädelchen aus A.), mittels Benzoylchlorid; wird schon beim Kochen mit Barytwasser in Benzoësäure, Mandelsäure u. Phenylhydrazin gespalten; b. *Nitrosoderivat*, $C_{14}H_{13}N_3O_3$ (Z. ca. 70°, eine wenig beständige Säure). (B. **23**. 3701—5. 12/1. [20/12. 90.] Berlin. I. Univ.-Labor.) WACHTER.

Otto N. Witt, **E. Nölting** und **E. Grandmougin**, *Über Abkömmlinge des Indazols.* Wird Nitro-o-toluidin, $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^2(NO_2)^4$ (F. 107°; B. **17**. 2168) so diazotiert, daſs die Diazoverb. im Moment ihrer Entstehung durch W. zersetzt wird (Zugabe von $NaNO_2$ zu der h. Lsg. der Base in Salzsäure), so entsteht glatt Nitro-o-kresol (F. 106—108°), geschieht dagegen die Diazotierung in der gewöhnlichen Weise allmählich in der mit Eis gekühlten Lsg., so resultieren in ungefähr gleicher Menge Nitro-o-kresol und Nitroindazol, $C_7H_5N_2.NO_2$ (F. 181°, weiſse, atlasglänzende, weiche Nadeln aus A., Eg., Xylol), welche durch methodische Krystallisation aus W. getrennt werden. Nitroindazol wird selbst durch kochende Salpetersäure nicht angegriffen, durch Chromsäure in Eg.-Lsg. zu Kohlensäure, Stickstoff u. etwas Teer oxydiert. Schwefelammonium reduziert dasselbe zu *Amidoindazol*, $C_7H_7N_3$ (F. 210°, wasserhaltige, weiſse Schuppen, resp. wasserfreie Nadeln, starke zweisäurige Base, ll. in h. W., wl. in k. W.). Aus letzterem bereitetes Diazoindazol liefert beim Kochen der Lsg. *Oxyindazol*, $C_7H_5N_2OH$ (F. 215—266°, schneeweiſse Nadeln durch Sublimation, ll. in h. Wasser, chinonartiger Geruch), beim Behandeln mit kalter wss. Natriumstannitlösung unter N-Entwickelung *Indazol*, $C_7H_6N_2$ (F. 145—146°, nach E. FISCHER u. KUZEL F. 146,5°). — Den Grund der Ringschlieſsung bei obiger Bildung von Nitroindazol sehen Verff. in der benachbarten Stellung der Methyl- und Diazogruppe. — Derivate des Nitroindazols: 1. *Salze*, Metall an Stickstoff gebunden: a) Kaliumsalz, orangerote Nadeln, b) Natriumsalz, gelbe Nadeln, c) Silbersalz, gelb; 2. *Methyläther*, $C_7H_4N_2(CH_3)NO_2$ (F. 159°, hellgelbe Nadeln aus Bzl., l. in A., Ä.,

Eg.; unl. in W.), mittels Jodmethyl und alkoh. Kalilauge durch Erhitzen; 3. *Acetylderivat*: $C_7H_4N_2(COCH_3)NO_2$ (F. 139—140°, weifse glänzende Nadeln aus A., sublimiert in Blättchen), durch Erwärmen von Nitroindazol mit überschüssigem Acetanhydrid; 4. Bromderivat, $C_7H_4BrN_2.NO_2$ (F. 229°, Nädelchen aus A.), Brom wahrscheinlich am Indazolring. — Unter der Annahme der Indazolformel von E. FISCHER ergeben sich für obige Verbb. folgende Konstitutionsformeln:


Nitroindazol


Methylnitroindazol


Oxyindazol.

(B. **23**. 3635—44. 12/1. [6/12. 90.] Berlin u. Mühlhausen i. Els.) WACHTER.

Karl Heumann u. **Robert Paganini**, *Über die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Oxyazobenzol.* Durch Einw. von PCl_5 auf Oxyazobenzol erhielten KEKULÉ u. HIDEGH einen Körper $C_{12}H_{10}N_2O_2$, F. 148°, der später noch von WALLACH und KIEPENHAUER untersucht wurde, man vermuthete in ihm ein *Oxyazoxybenzol.* Vff. zeigen, dafs der *Phosphorsäureester des Oxyazobenzols*, also *Benzolazophenylphosphat*, $O:P[OC_6H_4N:NC_6H_5]_3$, vorliegt. Als bestes Lösungsmittel zur Krystallisation dient Aceton. Neben diesem in h. A. wl. Phosphat entsteht das in h. A. ll. *p-Monochlorazobenzol.* Die Rk. verläuft also analog der beim Phenol, wobei Chlorbenzol und Triphenylphosphat entstehen. (B. **23**. 3550—54. 12/1. [1/12.] 90. Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Polyt.) WAGNER.

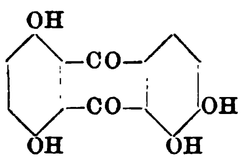
G. Oddo, *Triazobenzol.* Läfst man auf Diazobenzolperbromid, $C_6H_5N_2.Br.Br_2$ Phenylhydrazin einwirken, so erhält man Diazobenzolimid, $C_6H_5N<\overset{N}{\underset{N}{\|}}$. Die Rk. verläuft nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5.N-N \\ \quad Br \;\; Br_2 \end{matrix} + 2\,{}^{C_6H_5}_{\;H}\!\!>N-NH_2 = C_6H_5.N<\overset{N}{\underset{N}{\|}} + C_6H_4Br.NH_2.HBr + C_6H_5N_2H_3.HBr.$$

Die Ausbeute ist beinahe eine theoretische. Das Diazobenzolimid ist eine citronengelbe Fl., welche im luftleeren Raume wiederholt ohne Veränderung destilliert werden kann. Der Geruch erinnert zugleich an den von bitteren Mandeln u. an solchen von Monohalogenderivaten des Benzols. Erwärmt man einige Tropfen über direkter Flamme, so explodiert es gelinde, der Rückstand hat Geruch nach bitteren Mandeln. Unter sehr geringem Drucke liegt der K. bei 157,8—158°. Im Sonnenlichte zers. sich die Substanz u. wird rotbraun. D^0. 1,12399. Refraktionsindex 1,5597. Die Konstitution $C_6H_5N<\overset{N}{\underset{N}{\|}}$ des Diazobenzolimids wurde von FISCHER dargethan, welcher dasselbe aus Nitrosophenylhydrazin erhielt. Diese Konstitution u. die Entdeckung der Säure $HN<\overset{N}{\underset{N}{\|}}$, als deren Phenyläther die betreffende Substanz erscheint, führen zur Beseitigung des von GRIESS eingeführten Namen Diazobenzolimid und zu der Benennung *Triazobenzol* oder Phenyltriazotür, wenn man die Säure N_3H als Triazohydrür bezeichnet. (Gz. **20**. 798—802. 1/12. 90. Palermo. Chem. Labor. d. Univ.) SACHSSE.

C. Gräbe, *Über Bildung von Chinalizarin aus Alizarin.* Beim Erwärmen von Alizarinblau mit H_2SO_4 entstehen nach BOHN blaugrüne u. grüne Farbstoffe (DRP. Nr.

46 654 **90.** I. 855). Sie leiten sich nicht vom Alizarinblau selbst, d. h. vom Dioxyanthrachinolinchinon, sondern von den Tri- u. Tetraoxyderivaten dieses Chinons ab. Durch Abspalten von Sulfoxyl mittels HCl erhält man aus ihnen wesentlich Tetraoxyanthrachinolinchinon. Aus Alizarin entsteht analog Tri- u. Tetraoxyanthrachinon, letzteres ist mit Chinalizarin identisch. Dies hat nach der Synthese aus Hydrochinon und Hemipinsäure die nebenstehende Formel.



Nach der BOHN'schen Methode wird also der nicht sauerstoffhaltende Kern hydroxyliert. Auch das Trioxyanthrachinon ist heteronuclear. (B. **23.** 3739—46. 12/1. [29/12.] 90.)

WAGNER.

A. Ladenburg, *Über β-Pikolin.* Nachdem STÖHR seine Beobachtungen über β-Pikolin aus Strychnin berichtigt hat, werden die vom Vf. aus den früheren Angaben gezogenen Schlüsse insoweit hinfällig, als sie nur noch logische Postulate sind, die noch experimenteller Bestätigung bedürfen. (B. **23.** 3555—56. 12/1. [24/11.] 90.)

WAGNER.

Walter Aschan, *Über einige Derivate der Homopiperidinsäure.* γ-Brompropylphtalimid, $[C_8H_4O_2]{>}N.CH_2.CH_2.CH_2Br$, setzt sich beim Kochen (4—7 Stunden) mit einem alkylierten Natriummalonsäureester nach folgender Gleichung um:

$$[C_8H_4O_2]{>}N.CH_2.CH_2.CH_2Br + NaCR(CO_2C_2H_5)_2 = NaBr + [C_8H_4O_2]{>}NCH_2.CH_2.CH_2CR(CO_2C_2H_5).$$

Der neue Ester zerfällt beim Erhitzen 160—190°; 4—5 Stunden; Einschmelzrohr) mit Säuren (Salzsäure, D. 1,13) in Phtalsäure, Kohlensäure, Äthylchlorid u. α-Alkylhomopiperidinsäure nach der Gleichung:

$$[C_8H_4O_2]{>}NCH_2.CH_2.CH_2.CR(CO_2.C_2H_5)_2 + 2HCl + 2H_2O = C_6H_4(CO_2H)_2 + CO_2 + 2C_2H_5Cl + NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CHR.CO_2H.$$

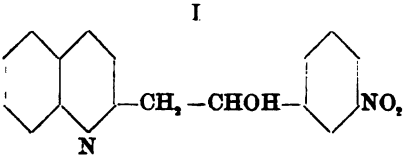
Die α-Alkylhomopiperidinsäuren gehen beim Erhitzen unter Abspaltung von W. in Imidoverbindungen über, welche α-alkylierte Oxypiperidine (**88.** 1158) oder Piperidone (S. GABRIEL **90.** II. 313) sind. Erhaltene Verbb: 1. *γ-Phtalimidopropyläthylmalonester,* $[C_8H_4O_2]{>}N.CH_2.CH_2.CH_2.C(C_2H_5)(CO_2.C_2H_5)_2$ (F. 62°, farblose Prismen, unl. in W., wl. in Lg., ll. A., Ä., Bzl., Chlf., CS_2), erhalten aus Natriumalkoholat (1,2 g Na, 12 ccm absol. A.), Äthylmalonester (11 g) und γ-Brompropylphtalimid (11 g); wird durch Salzsäure (bei 160° und 4 Stunden) in CO_2, $C_2H_5Cl.C_6H_4(CO_2H)_2$ und *α-Äthylhomopiperidinsäure,* $HOCO.CH(C_2H_5).CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ (F. 200—200,5° unter Aufschäumen, farblose Krystalle, ll. in W., unl. in A., Ä.; liefert u. a. ein hellgelbes, ölförmiges, sehr hygroskopisches Chloroaurat), gespalten, welches seinerseits beim Erhitzen (140—142° bei 42 mm), *β-Äthylpiperidon,* $CH_2{<}\begin{matrix}CH(C_2H_5).CO\\CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}{>}NH$ (F. 68°, wasserhelle Blättchen aus warmem Lg., coniinartiger Geruch, ll. in A., Ä. etc.) ergiebt. 2. Als Prodd. aus der Einw. von γ-Brompropylphtalimid u. Natriumbenzylmalonester etc. wurden in analoger Weise erhalten: a) *γ-Phtalimidopropylbenzylmalonester,* $[C_8H_4O_2]{>}N.CH_2.CH_2.CH_2.C(C_7H_7)(CO_2.C_2H_5)_2$ (F. 108—110°, platte, weiße Prismen aus 90%ig. A.), b) *α-Benzylhomopiperidinsäure,* $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(C_7H_7).CO_2H$ (F. 195—196° unter Aufschäumen, krystallisiertes Pulver, unl. in Ä., wl. in k. W., sll. in sd. W.); Derivate: *α-Chloroaurat,* $C_{12}H_{17}O_2N.HAuCl_4$ (F. 102—103°, zitronengelbe Prismen, wl. in k. W., ll. in A., Ä.), *β-Chloroplatinat,* $(C_{12}H_{17}O_2N.HCl)_2PtCl_4$, Krystallpulver, wl. in W., unl. in A., Ä.); c) *β-Benzylpiperidon,* $CH_2{<}\begin{matrix}CH(C_7H_7).CO\\CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}{>}NH$ (F. 117—118°, perlmutterglänzende Blättchen aus sd. W., l. in A., Ä.). Derivate: α) *Pikrat,* $C_{12}H_{15}NO.C_6H_3N_3O_7$ (F. 97°, Z. ca. 150°, derbe Krystalle, wl. in W., β) *Nitrosamin,* $C_{12}H_{14}ON.NO$ (F. 61,5—62,5°, Z. gegen

100°, Prismen, unl. in W., wl. in k. A., Ä.); wird durch kalte Natronlauge unter Stickstoffentwickelung zersetzt, wobei wahrscheinlich α-benzyl-δ-oxyvaleriansaures Natrium entsteht. Die aus dem Salze in Freiheit gesetzte Säure (hellgelbes Öl) zerfällt beim Erhitzen in W. und wahrscheinlich α-Benzyl-δ-valerolakton, $C_{12}H_{14}O_2$. — 3. Aus der Unters. der Einw. von γ-Brompropylphtalimid auf Natriumpropylmalonester wurden erhalten: a) *γ-Phtalimidopropylpropylmalonester*, $[C_8H_4O_2]>N.CH_2.CH_2.CH_2.C(C_3H_7)(CO_2.C_2H_5)_2$ (F. 57°, Prismen, unl. in W., ll. in A., Ä., b) *α-Propylhomopiperidinsäure*. $HO.CO.CH(C_3H_7).CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ (F. 186° unter Aufschäumen, wasserhelle, monokline Krystalle, ll. in W., l. in A., Ä. etc.); *Chloroplatinat*, $(C_8H_{17}O_2N.HCl)_2PtCl_4$ (F. 206—209° unter Zers., gelbliche Blättchen, wl. in W.); c) *α-Propylpiperidon*, $C_8H_{15}NO$ (F. 59°, schneeähnliche Nadeln aus Lg., ll. in A. etc.). (B. **23**. 3692—3701. 12/1. [17/12. 90.] Berlin I. Univ.-Lab. Nr. 803.)

WACHTER.

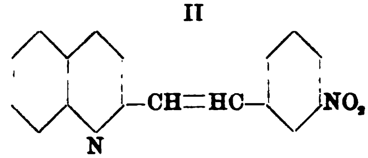
W. Wartanian, *Kondensation von m-Nitrobenzaldehyd mit Chinaldin*. m-Nitrobenzaldehyd (250 g) und Chinaldin (260 g) kondensieren sich beim Erhitzen u. Eintragen von Chlorzink zu einem Gemisch (F. 124—126°) von wahrscheinlich einer aldolartigen (I) und einer ungesättigten (II) Verb.:

I



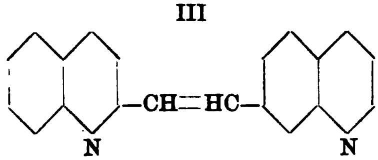
und

II

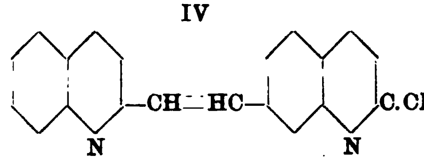


Letztere, das m-Nitrobenzylidenchinaldin; $C_{17}H_{12}N_2O_2$ (F. 139°, gelbe, warzenförmige Krystalle aus Bzl.-Lg.), aus dem Gemisch durch Einw. (135°) von Essigsäureanhydrid erhalten, lieferte folgende Salze: 1. *Salzsaures Salz*, $C_{17}H_{12}N_2O_2.HCl$, rechteckige Säulen, ll. in h. W. 2. *Nitrat*, $C_{17}H_{12}N_2O_2.HNO_3$, seidenglänzende, gelblichweiße Nadeln. 3. *Pikrat*, $C_{17}H_{12}N_2O_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$ (F. 240—245° unter Zers., zitronengelbe Nädelchen). 4. *Platinat*, $(C_{17}H_{12}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 1^1/_2H_2O$, krystallinisch. Durch Zinnchlorür und konz. Salzsäure wird die Base beim Erwärmen zu *m-Amidobenzylidenchinaldin*, $C_{17}H_{14}N_2$ (F. 158—159°, orangerote Blättchen aus Bzl.-Lg., unl. in k. W., wl. in h. W., ll. in h. A., Bzl., Chlf.) reduziert, aus welcher Amidobase Vf. mittels der SKRAUP'schen Methode (Erwärmen von 20 g Amidobase mit 70 g Glycerin, 30 g konz. Schwefelsäure und 15 g o-Nitrophenol) das *Äthylendichinolin* (III) (honiggelbes Öl, ll. in A., Bzl., Chlf.), bereitete. Das *Jodmethylat*

III



IV



des letzteren, $C_{20}H_{14}N_2.CH_3J + 1^1/_2H_2O$ (F. 225—226°), krystallisiert in goldgelben Nädelchen und addiert 2 Atome Brom zu $C_{20}H_{14}N_2Br_2.JCH_3$ (Z. Anfang 180—190°, F. 210°). m-Amidobenzylidenchinaldin liefert nach der DÖBNER u. v. MILLER'schen Synthese beim Erhitzen mit konz. Salzsäure u. tropfenweise Zugabe von Paraldehyd *Äthylenchinolinchinaldin* (IV) (wachsgelbe zähflüssige Masse, ll. in A., Bzl., Ä., welches von noch unveränderter primärer Amidobase durch Diazotieren derselben getrennt und als *salpetrigsaures Salz*, $C_{21}H_{16}N_2HNO_2 + 1^1/_2H_2O$ (F. 135—136°, beginnt bei 125° sich zu zersetzen, rötlichgelbe Nadeln aus salzsäurehaltigem W.) erhalten wurde. (B. **23**. 3644—53. 12/1. [11/12. 90.] München. Königl. Hochschule.)

WACHTER.

E. Noelting und **E. Trautmann**, *Derivate der Toluchinoline und des m-Xylochinolins.* *Ananitro-p-toluchinolin*, durch Nitrierung des p-Toluchinolins erhalten, $C_9H_5N(CH_3)(NO_2)$, schöne, hellgelbe Nadeln, welche bei 116—117° schm., in k. W. fast unl., in sd. W. wl., in anderen Lösungsmitteln ll., schwache Base, deren Salze gut krystallisieren, aber durch W. leicht dissociiert werden. Die Stellung der Nitrogruppe kann nur Ana oder Meta sein, für die erstere Formel spricht hauptsächlich die Thatsache, daſs das dem Nitrotoluchinolin entsprechende Amidotoluchinolin sich unter keiner Bedingung durch Behandeln mit Glycerin, Schwefelsäure u. Pikrinsäure in Methylphenanthrolin überführen lieſs, was sich hätte bilden müssen, wenn die Stellung der Nitrogruppe Meta wäre. Jodmethyl vereinigt sich mit dem Ananitro-p-toluchinolin bei 110°. Das Jodmethylat bildet, aus A. umkrystallisiert, lange, gelbe Nadeln, die, einige Tage mit der Mutterlauge in Berührung, anscheinend in Rhomboeder übergehen. Aus W. erhält man die Substanz in fast weiſsen Rhomboedern, die beim Erwärmen auf 100° gelb werden. Beide Modifikationen schmelzen bei 189—190° u. besitzen bitteren Geschmack. *Anaamido-p-toluchinolin*, $C_9H_5N(CH_3)(NH_2)$, durch Reduktion des Nitroderivats zu erhalten, blaſsgelbe Nadeln, welche bei 145° schm., in W. wl., unzers. destillierbar und sublimierbar. Es bildet rote einsäurige u. wenig gefärbte oder farblose zweisäurige Salze, letztere werden durch Zusatz von W., wahrscheinlich durch Zers., rot. *Acetanaamido-p-toluchinolin*, durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf die vorige Base erhalten. Weiſse, bei 160° schm. Nadeln, bildet mit Säuren farblose Salze, Formel $C_9H_5N(CH_3)[NH(C_2H_3O)]$. *Anaoxy-p-toluchinolin* aus dem Amidotoluchinolin, Natriumnitrit u. Salzsäure zu erhalten, schm. bei 230°. Formel $C_9H_5N(CH_3)(OH)$, bildet mit Säuren sowohl, als auch mit Alkalien gut krystallisierende Salze. Mit Diazobenzolchlorid entstehen rote Nadeln einer Oxyazoverb., welche bei 176° schm. und sich in Alkalien l. *Nitrosooxy-p-toluchinolin.* Man l. 1 Mol. Oxychinolin in $2^1/_2$—3 Mol. mäſsig konz. HCl und fügt unter Abkühlung 1 Mol. Natriumnitrit hinzu, es entsteht ein gelber Nd. des Chlorhydrates, aus dessen Lösung sich die Substanz mittels Natriumacetat frei abscheiden läſst. Formel $C_9H_4N(CH_3)O(NOH)$. Das Nitrosooxy-p-toluchinolin färbt gebeizten Stoff an, mit Eisenbeize liefert es ein schönes lebhaftes Grün, welches licht- und seifenbeständig ist.

o-Nitro-anaoxy-p-toluchinolin läſst sich leicht durch Oxydation des Nitrosooxy-p-toluchinolins (p-Toluchinolin-4.1-chinonoxim) erhalten. Zus. $C_9H_4N(CH_3)(OH)(NO_2)$. Gelbbraune, glänzende Blättchen, bildet Salze sowohl mit Säuren, als mit Alkalien. *o-Oxy-m-toluchinolin*, $C_9H_5N(CH_3)(OH)$, aus dem benachbarten Amido-o-kresol in bekannter Weise dargestellt, farblose lange Nadeln, welche bei 72—74° schm. *Ananitroso-o-oxy-m-toluchinolin* (m-Toluchinolin-1.4-chinonoxim), durch Einw. des soeben beschriebenen Oxychinolins auf Natriumnitrit, $C_9H_4N(CH_3)O(NOH)$, gelbe Nadeln. *Ananitro-o-oxy-m-toluchinolin* durch Oxydation des vorigen mit Ferricyankalium, gelbe Nadeln, welche aus A. umkrystallisiert rot, aus Benzol umkrystallisiert wieder gelb werden, $C_9H_4N(CH_3)(OH)NO_2$.

o-Oxy-anamethylchinolin, $C_9H_5N(CH_3)(OH)$. Als Ausgangspunkt zur Darstellung diente das Amido-p-kresol. Farblose, bei 122—124° schm. Nadeln, fast unlöslich in Wasser, löslich in Säuren und Alkalien mit gelber Farbe. *Nitroso-o-oxyanamethylchinolin.* Darstellung und Reinigung dieser Verb., wie die des isomeren Nitrosooxy-p-toluchinolins. *o-Oxy-m-nitroanamethylchinolin*, durch Oxydation des vorigen mit Ferricyankalium, feine gelbe Nadeln, die bei 205—206° schm. *Ananitro-p-toluchinolin* aus Nitro-p-toluidin (F. 76°). Dasselbe kann bei Behandlung nach Skraup's Methode die Ana- oder m-Verb. liefern. Der Versuch zeigte, daſs das erstere, wenigstens vorwiegend der Fall ist. Die erhaltene Base schm. bei 116—117°. Aus derselben wurden das Amidotoluchinolin, das Acetylderivat des letzteren und das Oxytoluchinolin dargestellt. *o-Nitro-p-toluchinolin* aus Nitro-p-toluidin (F. 114°), hellgelbe Nadeln, welche

bei 122° schm. Zusammensetzung $C_9H_5N(NO_2)(CH_3)$. *o-Amido-p-toluchinolin* durch Reduktion des vorigen mittels Schwefelammonium. Feine, bei 62—64° schmelzende Nadeln. $C_9H_5N(CH_3)(NH_2)$. Hieraus entsteht das *Acet-o-amido-p-toluchinolin*, $C_9H_5N(CH_3)[NH(C_2H_3O)]$ u. durch Diazotieren u. Kochen der so erhaltenen Diazoverb. mit W. das *o-Oxy-p-toluchinolin*, für welches Vff. die Beobachtungen früherer Forscher bestätigen.

Nitroso-o-oxy-toluchinolin. Die Darst. ist die gleiche, wie bei den weiter oben erwähnten Isomeren. Braune Blättchen, welche sich bei 200° unter Schwärzung zers. Es gelang nicht, die Verb. in die entsprechende Nitroverb. überzuführen. *o-Amidochlor-p-toluchinolin*, durch Reduktion des o-Nitro-p-toluchinolins mit Zinn u. HCl. Zus. $C_9H_4N.Cl(CH_3)(NH_2)$. Grofse seidenartige Nadeln, welche bei 129—130° schm. Gleichzeitige Chlorierung des Amins bei der Reduktion der Nitroverb. mit Zinnchlorür ist schon häufig beobachtet worden. *Acet-o-amidochlor-p-toluchinolin*, seidenglänzende, bei 136—137° schm. Nadeln.

Ananitro-o-toluchinolin. Die Nitrierung des o-Toluchinolins geht sehr glatt von statten. Das Nitrotoluchinolin bildet hellgelbe, bei 93° schm. Nadeln, $C_9H_5N(CH_3)(NO_2)$. *Anaamido-o-toluchinolin*, durch Reduktion des vorigen mit Eisen u. Essigsäure. Lange, gelbliche Nadeln, die bei 143° schm. Die Verb. liefert, der SKRAUP'schen Rk. unterworfen, ein *Methylphenanthrolin*, während, wie oben erwähnt, aus dem isomeren Amido-p-toluchinolin keine derartige Verbindung erhalten werden konnte. Das Phenanthrolin bildet kleine, bei 95—96° schm. Krystalle. *Acetanaamido-o-toluchinolin*, $C_9H_5N(CH_3)(NH.CO.CH_3)$, durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Amidotoluchinolin dargestellt. *Anaoxy-o-toluchinolin*, aus der Amidoverb. durch Einw. von Natriumnitrit. Farblose Nadeln, die schnell erhitzt bei 262—263° schm. Zus. $C_9H_5N(CH_3)(OH)$. *Nitrosoanaoxy-o-toluchinolin*, $C_9H_4N(CH_3)(NOH)O$, gelbbraune Blätter, welche sich über 200°, ohne zu schm., zers. *p-Nitroanaoxy-o-toluchinolin*, durch Oxydation des vorigen mit Ferricyankalium, schm. bei 181—182°. $C_9H_4N(CH_3)(NO_2)(OH)$. *Anaazo-o-toluchinolin*, $C_9H_5N(CH_3)N{=}N{-}C_9H_5N(CH_3)$, orangerote, bei 260° schm. Nadeln. *Azooxy-o-toluchinolin*, $C_9H_5N(CH_3)N{-}N{-}C_9H_5N(CH_3)$, F. 201°.

$$\underset{\diagdown\,\diagup}{}\\ \mathrm{O}$$

Ananitro-m-xylochinolin, $C_9H_4N(CH_3)_2(NO_2)$ bildet lange, gelbliche Nadeln, deren F. bei 107—108° liegt. *Anaamido-m-xylochinolin*, schm. bei 91°. *Acetanaamido-m-xylochinolin*, $C_9H_4N(CH_3)_2(NH.C_2H_3O)$, F. 201°, und *Anaoxy-m-xylochinolin*, $C_9H_4N(CH_3)_2OH$. F. 197—198°. (B. **23**. 3654—83. 12/1. Mülhausen i. E.) SACHSSE.

Th. Poleck, *Über deutsches und türkisches Rosenöl.* (Vorläufige Mitteilung.) Die flüssigen Anteile beider, von SCHIMMEL & Co. bezogenen Öle enthalten einen primären Alkohol, $C_{10}H_{18}O$, mit zwei Äthylenbindungen, aus ihm entsteht ein Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ und eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$. Der Aldehyd ist mit dem von SEMMLER aus dem indischen Geraniumöl gewonnenen (**90**. II. 882) identisch. Die Versuche hat CARL ECKART ausgeführt, er wird sie später ausführlich beschreiben. (B. **23**. 3554 bis 55. 12/1. [1/12.] 90. Breslau. Pharmaz. Univ.-Lab.) WAGNER.

F. W. Semmler, *V. Über indisches Geraniumöl.* (Forts.) Geraniumaldehyd und Geraniumsäure. Den Aldehyd, dessen Darstellung **90**. II. 882 beschrieben ist, nennt Vf. *Geraniumaldehyd.* Der Rückstand enthält eine Säure, $C_{10}H_{16}O_2$, die zwekmäfsiger aus dem Aldehyd durch Oxydation mit ammoniakalischer Silberlösung erhalten wird. Nach beendeter Rk. wird mit Phosphorsäure übersättigt und die neue *Geraniumsäure* mit Wasserdampf abdestilliert. (B. **23**. 3556—57. 12/1. [2/12.] 90. Greifswald. Univ.-Lab.) WAGNER.

Paul Birkenwald, *Beiträge zur Chemie des ätherischen Senföles.* III. *Untersuchung einer Kupferverbindung des Senföles* (**91**. I. 148). Vf. hat ein in den

kupfernen Kühlvorrichtungen der Destillierapparate sich absetzendes Nebenprod. der Senföldarst. analysiert; dasselbe stellte ein grünlichgelbes, amorphes Pulver dar. Nachdem ihm durch A. alles Lösliche entzogen war, verwandelte es sich in ein staubfeines, gelbes Pulver, das in HCl unter H_2S-Entwickelung sich löste, auf konz. HNO_3 unter Verbreitung eines starken Senfölgeruches stark reagierte u. in Kalilauge unter Schwärzung u. Freiwerden von Senföl l. war. Die Analyse ergab Zahlen, welche ungefähr auf die Verb. $CuS + C_3H_5.CNS$ stimmen, woraus hervorgeht, daſs man es hier nicht mit einem durch das Kupfer vermittelten Entschwefelungsprozeſs zu thun hat. IV. *Betrachtungen über das myronsaure Kalium.* Vf. hat ferner das myronsaure Kalium aus der Brassica nigra u. Sinapis junea dargestellt (nach der WILL-KÖRNER'schen Methode) u. miteinander verglichen. Beide Präparate schmolzen bei 135°; bei 145° trat Bräunung ein. Auf 100° C. 4 Stndn. lang gehalten, fand bei dem Präparate aus Brassica nigra ein Gewichtsverlust von 2,43%, aus Sinapis junea von 3,32% statt. Die ausgeführten Elementaranalysen des myronsauren Kaliums aus Sinapis junea stimmten mit den seiner Zeit von WILL veröffentlichten überein, so daſs von einem Unterschiede zwischen dem Salze aus dem schwarzen Senfe u. demjenigen aus Sinapis junea keine Rede sein kann. Wohl sind aber die Gewichtsverluste beim Trocknen zu berücksichtigen. Nach der Formel müſsten diese 4,3% betragen, um dem Verluste eines Moleküles W. zu entsprechen. Wahrscheinlich würde sich durch weiteres Trocknen auch noch der Gewichtsverlust steigern, wodurch auch die Formel des Kaliummyronats um 1 Mol. W. verringert und seine Ausnahmestellung unter den Glykosiden aufhören würde. (PRu. **29**. 785—87. 802—7. Dez. 1890.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Bliesener, *Die Desinfektion von Trinkwasser durch gallertartigen und ozonhaltigen Magnesiabrei.* Vf. prüfte die genannten beiden OPPERMANN'schen Präparate (**87**. 724. 1050), indem er Fluſswasser damit versetzte. Eine Abtötung der darin befindlichen Keime konnte durchaus nicht erzielt werden; ebenso wenig wirkten die Präparate auf das mit Cholera- u. Typhuskeimen infizierte W. desinfizierend ein. Cholerakeime hielten sich trotz der Ggw. des Magnesiabreies bis zu 25 Tagen, Typhusbakterien bis zu 14 Tagen keimfähig. Vf. kommt vielmehr zu dem Schlusse, daſs der Magnesiumbrei von OPPERMANN so wenig desinfizierend wirke, daſs in dem W. nach dem Stehen mit dem Mittel bis zu 153 000 lebende Mikroorganismen pro ccm gefunden wurden. Zur Vermeidung von Miſserfolgen u. Enttäuschungen wird man sich deshalb auf die desinfizierende Wirk. des Magnesiabreies für Trinkwasser und andere W. nicht verlassen dürfen. Interessant dürfte auch die Thatsache sein, welche Vf. fand, daſs sich Cholerakeime im Fluſswasser bis zu 141 Tagen, Typhuskeime bis zu 27 Tagen lebend erhalten können. (D. Militärärztl. Ztschr. **19**. 760—68. Dezbr. 1890. Posen.) PROSKAUER.

H. Ranke, *Zur Einführung der Schwemmkanalisation in München.* Entgegen den Ausführungen PETTENKOFER's (**91**. I. 39) trat Vf. für die Anlage von Rieselfeldern ein; dieselben geben bei weitem die besten hygienischen Garantien u. sind nicht so kostspielig, wie PETTENKOFER glaubt, denn das in den Rieselfeldern angelegte Kapital verzinse sich in Danzig zu 4%, in Berlin zu $1\frac{1}{2}$% und in Breslau zu 2%. Dagegen ist die Abschwemmung der Fäkalien in die Isar zu verwerfen. Das Beispiel Frankfurt a/M. habe gezeigt, daſs ein solches System den Wasserlauf derartig verunreinige, daſs selbst das Baden darin bis mehrere Kilometer abwärts der Kanalmündungsstelle unmöglich wird. Nun liegen an der Isar unterhalb Münchens gröſsere Städte, wie Freising, Moosburg u. Landshut, von welchen Moosburg das Trinkwasser aus der Isar bezieht, während das Leitungswasser der anderen beiden Städte sehr

wohl bei Überschwemmungen mit Isarwasser gemischt werden kann. Es liegt daher entschieden eine hygienische Gefahr für diese Städte vor, sobald München seine menschlichen Abfallstoffe in die Isar entleert. Die hiergegen geltend gemachte angebliche Selbstreinigung der Flüsse ist weder im allgemeinen, noch für die Isar im besonderen erwiesen. Die Verhältnisse in diesem Strome werden eben andere, wenn demselben die Abfallstoffe von 300 000 Menschen plötzlich zugeführt werden. Es dürfte dann nicht fehlen, daſs sich bald da, bald dort Kot- u. Schlammbänke ansetzen, welche das W. ekelhaft machen u. zu Herden aller möglichen Infektionskrankheiten werden können, zumal man ja die Selbstreinigung zum guten Teil mit Sedimentation erkläre. Die bei den auf die Selbstreinigung bezüglichen Unterss. stets angeführten günstigen Ergebnisse der chemischen Analyse seien nicht beweisend, da ein chemisch verhältnismäſsig reines W. mikroskopisch sehr unrein sein könne. Wenn daher andere Länder die Einleitung von Abfallstoffen in die Wasserläufe verboten haben, so solle Bayern keine Ausnahme bezüglich dieser hygienischen Maſsregel machen. (MMW. 1890. Nr. 14 u. 15; CBk. 8. 540—41.) PROSKAUER.

Balland, *Fleischextrakt.* Zinn, Blei u. ihre Legierungen werden sehr langsam durch die in Konserven enthaltenen schwachen Säuren angegriffen. Die Einw. steht im Verhältnis zur Oberfläche, welche mit den Säuren in Berührung steht. Das Zinn, welches zur Fabrikation des Weiſsbleches angewandt wird, enthält nur Spuren von Blei u. 1—2% Kupfer u. andere Metalle u. widersteht den Säuren der Konserven viel besser als mit Blei verunreinigtes Zinn. Es sollte daher zum Verlöten der Büchsen allein angewandt werden. (Cr. **111.** 895. [8/12.* 90.].) SACHSSE.

O. Schweissinger, *Über die Ranzigkeit der Suppenkonserven und der Butter.* Die Beobachtung, daſs eine Armeekonserve Fett (18,9%) von einer auſserordentlich hohen Ranzigkeit, 230 Graden nach BURSTYN enthielt, veranlaſste Vf., in Gemeinschaft mit G. SARNOW eine Reihe von Konserven auf die Rancitität zu untersuchen. Bei Bestimmung der freien Fettsäuren wurde wie folgt verfahren: 2 g der gut durchmischten, fein zerriebenen Suppenkonserven wurden in einem kleinen mit Glasstöpsel verschlieſsbaren Glascylinder mit 50 ccm Ä. (abpipettiert) übergossen, der Cylinder verschlossen und mehrfach kräftig durchgeschüttelt. Nachdem man einige Zeit der Ruhe überlassen hat, wird nochmals kräftig aufgeschüttelt und zum Absetzen bei Seite gestellt. Die pulverige Konserve setzt sich zu Boden; man pipettiert von der klaren Ätherfettlösung 25 ccm ab, destilliert den Ä. in einem gewogenen leichten, kleinen ERLENMEYER'schen Kölbchen ab u. bestimmt das Gewicht des Fettes. Darauf nimmt man mit wenig Ä. auf, versetzt mit einem Tropfen Phenolphtaleïn u. titriert mit alkoh. $^1/_{10}$ Normallauge. Auch wss. Lauge ist anwendbar, wenn man der Ätherfettlsg. zuvor etwas A. hinzufügt. Die Fettbestimmung durch Ausschüttelung ergab gegenüber 2stünd. Extraktion im Soxhletapparat Differenzen von —0,11 bis 0,3%. Die Ergebnisse der Unterss. sind in folgender Tabelle niedergelegt:

Bezeichnung der Konserve.	Prozent Fett.	Grad Ranzigkeit auf 100 g Konserve.	Grad Ranzigkeit auf 100 g Fett.
Dauernahrung	25,66	0,85	3,35
Dauernahrung (gebacken)	28,08	1,36	4,84
Bouillonkapsel I	2,34	0,15	6,97
Bouillonkapsel II	5,60	0,78	13,72
Armeekonserve I	25,00	45,00	180,00
Armeekonserve II	18,90	43,50	230,10
Erbsentafel I	19,50	12,34	63,7
Erbsentafel II	20,00	15,00	75,00

Bezeichnung der Konserve.	Prozente Fett	Grad Ranzigkeit auf 100 g Konserve.	Grad Ranzigkeit auf 100 g Fett.
Bohnentafel I	19,50	6,00	30,77
Bohnentafel II	15,50	12,90	19,00
Äpfellegumintafel	2,60	1,00	38,45
Schokoladelegumintafel	7,30	2,25	30,82
Moc-turtle-Suppentafel	20,40	2,50	12,25
Haferschleim-Suppentafel	5,40	3,00	55,50
Erbswurst mit Speck	27,50	6,60	24,00
Erbswurst mit Speck und Schinken	28,05	4,60	16,40
Grünkernsuppentafel	15,85	5,50	34,70
Linsensuppentafel	13,50	3,25	24,07
Gerstensuppentafel	9,35	1,50	16,04
Reissuppentafel I	12,70	1,50	11,81
Reissuppentafel II	11,85	1,70	14,70
Bohnensuppentafel	15,50	5,10	32,90
Sagosuppentafel	7,15	1,90	26,57

Bei Speisefetten erhielt Vf. nachstehende Resultate:

Bezeichnung.	Prozente Fett.	Grad Ranzigkeit auf 100 g d. Nahrungsmittels.	Grad Ranzigkeit auf 100 g Fett.
Bratenfett vier Wochen alt	98,39	—	4,6
Bratenfett acht Tage alt	99,74	—	3,8
Schinkenfett (alt)	91,50	56,01	61,21
Gekochter Schinken	40,54	2,90	7,16
Speck	67,70	5,09	7,54
Rindstalg	93,41	3,60	3,88
Warme Wurst	18,34	1,90	10,25
Butter Nr. 3	77,74	—	41,0
„ Nr. 10	84,76	—	16,5
„ Nr. 12	78,57	—	19,0
„ Nr. 15	80,89	—	32,8
„ Nr. 16	74,72	—	36,4
„ Nr. 17	80,90	—	32,4
„ Nr. 18	86,71	—	14,0
„ Nr. 19	88,54	—	25,0
„ Nr. 20	39,25	—	35,0
„ Nr. 21	76,00	—	16,0
„ Nr. 22	84,00	—	18,0

Vf. kann sich nicht damit einverstanden erklären, daſs Bernh. Fischer (Jahresbericht des Unters.-Amtes der Stadt Breslau 1890) alle Buttersorten von stark „ranzigem Geschmack", „weil verdorben", beanstandet, selbst wenn die Ranzigkeit noch unter 8° Burstyn liegt, u. bezeichnete Butter von hoher Ranzigkeit nur als „schlechte, bezw. sehr schlechte und minderwertige Handelsware", erst dann als verdorben, wenn sich zu dem hohen Säuregehalte des Fettes eine Veränderung desselben (Speckigkeit, Fleckigwerden) gesellt hatten, Schimmelpilze oder Maden vorhanden waren. Bei der Geschmacksprüfung der aus den Konserven nach Vorschrift hergestellten Suppen ergab sich, daſs sich ein Ranziditätsgrad bis zu etwa 6° (auf die Konserve ber.) durch den Geschmack nicht feststellen lieſs. Die Dauernahrung von Lübbert und Schneider erwies sich, obgleich zwei Jahre alt, als am

wenigsten ranzig, 0,85°; wahrscheinlich ist dabei das wenig zum Ranzigwerden neigende Oleomargarin verwendet worden. In stark ranzigen Konserven wurden Bakterien in reichlicher Menge beobachtet. — Aus obigen Unterss. zieht Verf. folgende Schlüsse:

a) *Suppenkonserven.* Die Ranzigkeit der Suppenkonserven des Handels ist sehr verschieden; dieselbe schwankt nach den gemachten Beobachtungen von 0,8—45°. — Beim Genufs in Suppenform macht sich die Ranzigkeit erst bei einem Säuregehalte von etwa 12° bemerkbar. Präparate mit höherem Säuregehalte sind als schlechte Handelsware zu bezeichnen. Die Ranzigkeit, welche eine als „verdorben“ zu bezeichnende Konserve zeigen mufs, ist einstweilen mit Sicherheit nicht anzugeben. — Eine Vermeidung des Ranzigwerdens durch Auswahl geeigneter Fette erscheint möglich. b) *Butter.* Eine Vereinbarung über den zulässigen Ranzigkeitsgrad der Butter erscheint notwendig. Da die Ranzigkeitszahl nicht immer der Ausdruck für die Höhe des ranzigen Geschmacks ist, da auch ein strenger Unterschied zwischen Efs- und Kochbutter nicht gemacht werden kann, so ist die Grenze für den zulässigen Ranzigkeitsgrad nicht zu niedrig zu ziehen. (ZAng. 1890. 696—700. Dresden.)

HEFELMANN.

Giuseppe Sartori, *Die Chemie des Schafkäses.* Analysen von verschiedener Schafmilch haben nur hinsichtlich des Fettgehaltes gröfsere Differenzen ergeben, wie dies folgende Zahlen zeigen:

	Analyse vom Jahre 1887		Analyse vom Jahre 1890	
	Abendmilch	Morgenmilch	Abendmilch	Morgenmilch
D^{15}	1,0381	1,0374	1,0381	1,0379
W.	78,37%	79,04%	77,27%	77,92%
Fett	8,99 „	8,90 „	10,38 „	10,04 „
Eiweifs	6,55 „	6,16 „	6,28 „	6,22 „
Milchzucker	5,08 „	5,04 „	—	—
Asche	1,04 „	0,99 „	1,09 „	0,89 „

Schafmilch läfst sich schwer entrahmen; die Butter schmeckt wenig einladend. Dies sind die Gründe gegen die Verbutterung der Schafmilch. BESANA gelang es endlich, aus einem Erzeugnisse der Schafmilch, der Ricotta, eine gute Butter zu erhalten. Vf. teilt die Analyse von fünf Sorten von Schafkäse mit; Nr. 1 ist sogen. Cacio Viterbo, zu dessen Darst. eine mittels der Waldartischocke (Cinara scolymus) zum Gerinnen gebrachte Milch verwandt worden war. Nr. 2 wie Nr. 1 aus dem J. 1888 stammend, war mit Hilfe von Lab aus Sordi u. Lodi bereitet. Nr. 4 ist gelber 1889er, Nr. 5 1890er Schafkäse, blafsgelb, löcherig, von schafartigem Geruche und fadem Geschmacke.

	1.	2.	3.	4.	5.
	%	%	%	%	%
Wasser	28,50	27,47	29,70	29,13	32,90
Fett	30,93	30,50	31,30	30,3	29,96
N-haltige Stoffe	34,19	35,59	33,69	34,0	30,74
KCl . , ...	5,03	5,39	4,34	5,51	4,58
Asche ohne NaCl	1,35	1,05	0,97	1,33	1,82
Albuminoide	27,95	31,57	28,12	28,93	24,63
Zersetzungsprodd. der letzteren	5,94	4,00	5,27	4,86	6,08
Nucleïn	0,261	0,183	0,162	0,256	0,201
Ammoniak	0,191	0,162	0,169	0,152	0,143
Gesamt-N	4,83	5,26	4,72	4,70	4,30
Freie Fettsäuren	0,95	1,00	0,85	0,73	0,84

Ricotta von Schafen enthielt:		Klenze u. Eugling: Kuh-Ricotta:
Wasser	42,48—43,80%	6,47%
Fett	31,64—36,46 „	5,22 „
Albuminoide . .	8,66—13,61 „	18,72 „
Milchzucker . .	9,77—11,16 „	3,97 „
Milchsäure . . .	0,33— 0,59 „	—
Asche	0,72— 1,02 „	3,62 „

Die Schaf-Ricotta ist sehr fettreich, die Kuh-Ricotta sehr reich an Eiweifs. Beim Prozesse der Verkäsung geht viel Fett verloren, wogegen sich eine erhebliche Quantität Albumin in der Käsemasse vorfindet. Vf. beschreibt schliefslich noch die befolgten Untersuchungsmethoden. (MZ. **19**. 1001—4. 17/12. 90. Lodi.) Proskauer.

Lucius Pitkin, *Aluminiumphosphat-Backpulver*. Verf. bespricht die Einwirkung eines solchen aus Ammoniakalaun u. saurem Calciumphosphat bestehenden Backpulvers auf Natriumdicarbonat u. die Menge Kohlensäure, die dadurch entwickelt wird. (JAm. **12**. 452—56. Nov. 1890.) Sachsse.

S. W. Abbott, *Fälschungen in den Vereinigten Staaten.* Fälschungen wurden beobachtet an Milch, Butter, Schweineschmalz, Essig, Weinstein, Melasse, Sirup, Honig, Thee, Konserven, Kaffee u. Drogen. Unter letzteren waren verfälscht Tinct. Nuc. Vomic., Salpetrigsäureäther, Hoffmann'scher Geist, verd. HBr, Opiumtinktur, Moschus, Olivenöl u. Sirup. Zwei kosmetische Mittel zur Erzielung einer weifsen Haut erwiesen sich als $HgCl_2$-haltig. (RFa. **4**. 76. Boston.) Hefelmann.

Van Hamel Roos, *Fälschungen in Holland.* Vf. hatte vor kurzem auf eine Verfälschung von *Talg* (**90**. I. 606) aufmerksam gemacht, welcher mit wenig Alkali vermischt worden war, um denselben in betrügerischer Absicht mit 45% W. zu beladen. Der auf diese Weise verfälschte Talg war neben reinem Talg derart in den Fässern verteilt worden, dafs sowohl bei der in querdimensionaler wie auch in längsdimensionaler Richtung ausgeführten Probeziehung stets nur reiner Talg gefördert wurde. *Stärke* enthielt 34,12% Mineralstoffe, Kalk u. Silikate. Unter dem Namen „Reps Borry" kommen Prefsziegel, aus Abfällen geprefster Früchte bestehend, im Handel vor, welche durch Vermischen mit W., Zucker u. Hefe einen sehr wohlschmeckenden Wein liefern sollen. Vor diesem Prod., wie auch vor dem „Amsterdamer Kaffee", welcher geröstete Cerealien enthält, warnt Vf. nachdrücklich. (RFa. **4**. 78—79. Amsterdam.) Hefelmann.

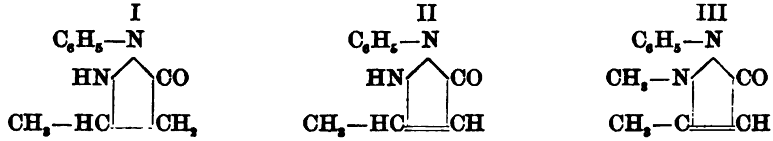
G. Ambühl, *Fälschungen in St. Gallen.* (Schlufs von **90**. II. 1015.) *Konservierte Früchte.* Getrocknete amerikanische Äpfel enthielten Zn. *Mehl*, das in mittels Chlorkalk desinfizierten Wagons befördert worden war, hatte Chlorgeruch angezogen; andere Proben waren wegen beginnender Quellung der Stärke als verdorben zu beanstanden. *Weine* waren gallisiert, petiotisiert, mit W. gestreckt, aus Rosinen dargestellt, falsch deklariert, von sehr minderwertiger Beschaffenheit, künstlich gefärbt, teils stark, teils wenig gegipst, geschwefelt, nicht probegemäfs geliefert, zu stark essigsäurehaltig u. mit Krankheiten behaftet. Von Färbungen mit Teerfarbstoffen kam nur eine solche mit Säurefuchsin vor. *Fruchtmoste* wurden wegen zu hohen Säuregehaltes, Schimmelbildung, Schwarzwerdens infolge ungeeigneter Lagerung u. Versetzen mit denaturiertem Spiritus zurückgewiesen. *Technische Gegenstände und Küchengeräte. Sohlleder* war $BaCl_2$-haltig, *Seide* mit 8% Mineralstoffen beschwert, *Seife* wies 25% Kartoffelstärke, in einem anderen Falle 17% Talkpulver auf, *Bienenwachs* war mit Stearin u. Ceresin verfälscht. *Denaturierter Spiritus.* Vf. spricht sich mifsbilligend betreffs des Spiritusmonopols in der Schweiz aus. Der denaturierte Spiritus rufst stark beim Brennen u. hat einen schlechten Geruch. Zur Bekämpfung des Mehltaus wendet man grofse Mengen $CuSO_4$ u. Kupferammoniumsulfat an. (RFa. **4**. 79—81. St. Gallen.) Hefelmann.

Pharmazeutische Chemie.

Max Pfrenger, *Über die Bestandteile des Creolin-Pearson.* Das Creolin-Pearson, ein seiner Zeit viel gepriesenes Heilmittel, wurde schon von vielen Forschern untersucht, jedoch erkannten erst R. Otto u. H. Beckurts die Ursache der dauernden Emulsionsbildung bei Berührung des Creolins mit W. in dem Gehalte desselben an Harzseife. Nach diesen Forschern ist Creolin eine Mischung von höher sd. Phenole und kleine Mengen Pyridinbasen enthaltenden Teerölen mit Natronharzseife und W. Nach erneuter Unters. des Vfs. bestehen die Phenole aus Spuren von Phenol (?), aus o-Kresol u. m-Kresol in der Hauptmenge, ferner aus m-Xylenol 1.3.4, sowie etwas o-Xylenol. — An KW-stoffen fand Vf. hauptsächlich Naphtalin, α-Methylnaphtalin, Acenaphten u. Anthracen, ferner zum kleinen Teil höhere Homologe des Benzols (K. 160—190°). — Die basischen Körper sd. von 225—300° und gehören wahrscheinlich hauptsächlich der Chinolingruppe an. Der Rückstand giebt die Rk. auf *Acridin*: grüne Fluoreszenz der verd. Lsg. Das Harz des Creolins, welches nach Entfernung der Phenole, KW-stoffe und Basen mittels Ä. aus der wss. Lsg. durch Zusatz von Salzsäure gewonnen wurde, ist eine gelbbraune, dem Kolophonium sehr ähnliche, spröde M. Es ist frei von Fettsäuren, l. in Chlf., A. u. Ä. und erwies sich in allen Rkk. als von Coniferen abstammend. Hinsichtlich der quantitativen Verhältnisse fand Vf. folgende Prozentzahlen: Phenole 12,67%, KW-stoffe 44,94%; Basen 2,76%; Natrium 1,45%; Harz 32,45%; Schwefel 0,248%; Chlor 0,14%; W. (als Differenz) 5,342%. (Ar. **228**. 701—13. 29/12. [4/11.] 90.) Wachter.

Böhringer, *Neue Herstellungsweise des Antipyrins.* Das Prinzip des dem Vf. patentierten Verfahrens ist folgendes: Das durch Kondensation von β-Halogenbuttersäure, resp. deren Ester, u. Phenylhydrazin erhaltene Methylphenylpyrazin wird mittels schwacher Oxydationsmittel in Dehydromethylphenylpyrazin u. dieses durch Methylieren in Dehydrodimethylphenylpyrazin (Dimethylphenylpyrazolon) übergeführt. Der Prozefs zerfällt in folgende drei Phasen: 1. Äquivalente Mengen β-Brom-, resp. β-Chlorbuttersäureester u. Phenylhydrazin werden in schwach alkal. Lsg. auf dem Dampfbade erwärmt, bis der Geruch des Esters verschwunden ist. Beim Eingiefsen in W. scheidet sich das Methylphenylpyrazin (I) als in k. W. swl. aus. 2. Das ge-

I II III



trocknete u. in Bzl. gel. Reaktionsprod. wird mit einem gelinde wirkenden Oxydationsmittel, wie HgO, geschüttelt. Es entsteht Dehydromethylphenylpyrazin (II). 3. Erhitzt man letzteres, in Methylalkohol gel., mit JCH_3 auf 100°, so gelangt man zum Dehydrodimethylphenylpyrazin (III), das durch den F. 113°, Löslichkeitsverhältnisse, Krystallform u. Verhalten gegen $NaNO_2$ in schwach saurer Lsg. mit dem Knorr'schen Antipyrin identifiziert wurde. (SüA.; PZtg. **35**. 784.) Hefelmann.

St. Kathrein, *Nachweis von Gallenfarbstoffen im Harne.* Vf. schlägt folgende verbesserte Prüfungsweise vor: 4—5 ccm des frisch gelassenen oder etwas erwärmten Harnes werden tropfenweise mit 5, 6 bis 10 Tropfen Jodtinktur (1 : 10) versetzt u. nach jedem Zusatze umgeschüttelt. Bei Ggw. von Gallenpigmenten bewirkt die Jodtinktur eine schöne, deutlich ausgesprochene Grünfärbung des Harns. Durch Jodtinktur im Überschusse wird der Harn schmutzig braunrot. Im normalen Harn ruft der tropfenweise Zusatz von Jodtinktur bis zu zehn Tropfen anfangs Entfärbung der

Jodtinktur, hiernach entsprechende klare Rotfärbung, u. nach weiterem Zusatze eine schmutzig rotbraune Färbung hervor. (PP. 1890. Nr. 43; PZtg. **35.** 785.) HEFELM.

Th. Salzer, *Acetanilid.* Anknüpfend an die Arbeit WARNECKE's (**91.** I. 168) u. die Redaktionsbemerkung der PZtg. hierzu erinnert Vf. daran, daſs er zuerst auf das Verhalten von Acetanilid u. Phenacetin zu k. HCl, wie auch zu Chlorkalklsg. u. Chlorw. (**88.** 1043. 1070. 1573) aufmerksam gemacht habe. Die von WARNECKE erwähnten Krystalle sind vermutlich salzsaures Acetanilid, das durch W. sofort wieder zersetzt wird. HCl von +10° bildet den Krystallbrei schon bei wesentlich geringerer Acetanilidmenge. Die durch Einw. von Cl oder HClO erhaltenen Krystalle sind ein Cl-Substitutionsprod. von noch unbekannter Zus., welches weder die Indolphenol-, noch die Carbylaminreaktion giebt. Vf. vermutet, daſs auch der durch Br erzeugte Nd. noch nicht näher untersucht ist. (PZtg. **35.** 794.) HEFELMANN.

Maquenne, *Fucusol und Methylfurfurol.* (An. [6.] **22.** 76—95. Januar. — S. C.-Bl. **89.** II. 867. 868.) SACHSSE.

M. Greshoff, *Chemisch-pharmakologische Mitteilungen aus Buitenzorg (Java).* Vf. hat sich die systematische Durchforschung der Heil- u. Giftpflanzen von Java zur Aufgabe gemacht. I. *Carpaïn*, Alkaloid der Papayablätter Carica Papaya. Am reichsten daran sind die jungen Blätter (etwa 0,25°/₀). Milchsaft, Rinde, Samen u. Wurzel liefern nur Spuren des Alkaloids. Carpaïn ist ll. in A., Chlf. u. Ä., es wird aus den Lsgg. seiner Salze durch Na_2CO_3 vollständig ausgeschieden u. ist in Kalilauge unl. Mit den allgemeinen Alkaloidreagenzien entstehen Ndd., F. 115°, teilweise unzers. flüchtig. Die Base selbst u. ihre Salze sind krystallinisch. Noch in 100 000 Tln. W. gelöst, schmeckt dieselbe bitter u. ist in groſsen Gaben giftig. Lethale Dose für ein Huhn mittlerer Gröſse 0,2 g, Herzgift. II. *Leguminosen.* 1. *Derris elliptica.* Diese Pflanze wird auf Java beim Fischfange benutzt u. scheint auch ein Bestandteil des Borneo'schen Pfeilgiftes zu sein. Sie wirkt auf Fische stark betäubend, eine Abkochung der Wurzelrinde ist noch in einer Verdünnung von 1 : 300 000 tödlich. Als einzig wirksamer Bestandteil der Pflanze wurde *Derrid* isoliert, ein N-freier, nicht glykosidartiger Stoff, l. in A., Ä., Chlf. etc., swl. in W. u. Kalilauge. Die Kalischmelze des Derrids enthält Salicylsäure u. Protokatechusäure. Die alkoh. Lsg. des Derrids hat schwach saure Rk. u. giebt auf der Zunge eine unvollständige, aber stundenlang dauernde Betäubung. In einer Lsg. in 5 Mill. Teilen W. verenden starke Fische fast momentan. 2. *Pachyrhizus angulatus.* Das mit dem Derrid übereinstimmende Gift, Pachyrhyzid, ist hier in den Samen aufgespeichert. 3. *Sophora tomentosa.* Die Pflanze enthält ein giftiges, in Ä. l. Alkaloid in den Samen. 4. *Erythrina Broteroï.* Die Rinde ist stark alkaloidhaltig. Das schwefelsaure Salz der Base krystallisiert, mit Metallsalzen u. den sonst als Alkaloidreagenzien gebräuchlichen Stoffen erhält man Ndd. Ziemlich stark lähmendes Gift. 5. *Cassia glauca.* Die Blätter enthalten ein Glykosid, welches als Spaltungsprod. Chrysophansäure liefert. 6. *Crotolaria retusa.* Die Blätter sind durch ihren Indicangehalt bemerkenswert, die Samen enthalten ein Alkaloid, das aber reichlicher in den Samen u. Blättern von C. striata vertreten ist. 7. *Millettia atropurpurea* gehört zu den Fisch vergiftenden Pflanzen, die Samen enthalten ein giftiges, saponinartiges Glykosid. 8. *Acacia tenerrima.* Die Rinde enthält ein amorphes, in Ä. u. Chlf. ll., bitter schmeckendes, giftiges Alkaloid. 9. *Albizzia Saponaria.* Die Blätter liefern Cathartinsäure, Samen u. Rinde stark saponinhaltig. 10. *Pithecolobium.* Die Rinde von P. bigeminum enthält 0,8°/₀ eines amorphen, krystallisierende Salze bildenden Alkaloids, in Chlf. u. Ä. ll., aus den Lsgg. der Salze durch Alkalien als schweres, gelbes Öl sich abscheidend. Die Lsg. der Base in angesäuertem W. schmeckt brennend u. schäumt sehr stark. Bei subkutaner Injektion gehen Kröten u. Hühner unter heftigen Krämpfen an Respirationslähmung rasch zu grunde. Fische werden in einer Lsg.

von 1 : 400 000 W. rasch betäubt. Auch in der Rinde von P. Saman findet sich wahrscheinlich dieselbe Base.

III. *Apocyneen.* 1. *Melodinus.* Blätter, Rinde u. Samen von M. laevigatus enthalten Alkaloid. Dasselbe wird von verd. Säuren leicht zers., nicht aber glykosidisch gespalten. Die Base giebt mit oxydierenden Reagenzien in schwefelsauer Lsg. schöne Farbenreaktion. 2. *Leukonotis eugenifolia* enthält ein krystallinisches Alkaloid, mäßsig starkes Herzgift. 3. *Rauwolfia canescens.* Die Rinde enthält ein Alkaloid, welches mit Salpetersäure eine blutrote Farbe giebt. R. (Ophioxylon) serpentina u. trifoliata enthalten ebenfalls krystallinisches Alkaloid, wohl mit dem aus R. canescens identisch. In allen Rauwolfiaarten findet sich ferner ein krystallinischer, brauner, in Ätherlsg. prachtvoll blau fluoreszierender Stoff. 4. *Hunteria corymbosa.* Die Rinde enthält ein krystallisierendes Alkaloid, heftig paralysierend wirkend, scharf brennend schmeckend. 5. *Pseudochrosia glomerata.* In der Rinde ein krystallinisches, in Ä. l. giftiges Alkaloid, sowie ein blau fluoreszierender Körper. 6. *Ochrosia.* Die Rinde sämtlicher Arten enthält wenigstens drei Basen, von denen die eine in braunen Krystallblättchen auftritt, die sich in Ä. mit blauer Fluoreszens l. 7. *Kopsia flavida* enthält ein Alkaloid in den Samen. Untersucht wurden ferner Vinca rosea, Alstonia, Voacanga, Tabernämontana, Chonemorpha, sämtlich alkaloidhaltig.

IV. *Cerbera Odollam.* Der Same enthält *Cerberin,* einen zu der Gruppe der Herzgifte: Thevetin, Thevetosin u. Tanghinin gehörenden Körper. Cerberin ist N-frei, schön krystallinisch, nicht glykosidisch, fast unl. in W., ll. in A., Chlf. u. Eisessig, F. 165°, mit Schwefelsäure violette Färbung, sehr giftig. Ein zweiter ähnlicher Körper, welchen Vf. aus den Samen isolierte, ist das *Odollin.*

V. *Laurotetanin* nennt Vf. den wirksamen Bestandteil einiger Lauvaceen. Dasselbe läſst sich nur schwierig durch Ä., leichter durch Chlf. aus der Stammrinde von Litsaea chrysocoma ausschütteln. Das frisch dargestellte Alkaloid fängt nach einigen Tagen an, in sternförmig gruppierten Nadeln auszukrystallisieren. Dasselbe ruft Starrkrampf hervor, die Vergiftung zeigt täuschende Ähnlichkeit mit Strychnin, ist aber schwächer. Eine damit identische Base findet sich auch in den Geschlechtern Tetranthera, Notaphoebe u. a.

VI. *Verbreitung des Cyanwasserstoffes im Pflanzenreiche.* Die zuerst untersuchte Pflanze war *Gymnema latifolium,* eine indische Asclepiadee. Die Blätter enthalten viel Amygdalin, aber kein zur Spaltung desselben notwendiges Enzym. Man kann die Blätter mit W., ja selbst mit verd. Schwefelsäure destillieren, ohne daſs Cyanwasserstoff oder Benzaldehyd auftritt. Wenn man sie aber mit Emulsinlsg. versetzt, so wird das Glykosid rasch gespalten. Die frischen Rinden einiger javanischer Waldbäume verbreiten einen starken Geruch nach Bittermandelöl. Vf. untersuchte die Rinden von *Pygium parviflorum* u. *latifolium* u. fand in beiden Amygdalin. Wenn man die Fruchtkolben einiger javanischer *Aroideen* durchschneidet, so bemerkt man einen im Schlunde kratzenden Geruch, der unverkennbar auf Blausäure deutet. Aus einem Kolben der Lasia zollingeri erhielt Vf. durch Destillation 0,08 g Blausäure, wohl nur einen Teil der wirklich vorhandenen. Amygdalin kommt in diesen Pflanzen nicht vor. Die Blausäure ist frei anwesend u. verflüchtigt sich beim Trockenen. Die gröſste Menge freier Blausäure fand Vf. aber in den Samenkernen eines javanischen Baumes, *Pangium edule.* Dieselben bilden für die Malayen ein Nahrungsmittel, müssen aber vorher lange gekocht oder in flieſsendem W. aufgeweicht werden. Ohne diese Zubereitung sind die Samen ein furchtbares Gift. Vf. bekam aus den Blättern 0,34% Blausäure durch Destillation, mehr als 1% des Trockengewichtes, in anderen Teilen ist der Gehalt geringer, aber immer noch ansehnlich. Im ganzen glaubt Vf., die Quantität Blausäure, die in einem Baume vorhanden ist, auf mindestens 350 g schätzen zu können. Auch das Geschlecht Hydnocarpus (mit Pangium verwandt), enthält als einzigen giftigen Bestandteil Blausäure.

(B. **23**. 3537—50. 12/1. Buitenzorg (Java.) Chem.-pharmakol. Lab. des botanischen Gartens.) SACHSSE.

T. P. Anderson Stuart, *Über den sogenannten „Eukalyptushonig"*. Im Jahre 1887 wurde der medizinischen Akademie in Paris von THOMAS CARAMAN ein Bericht über die von einem Franzosen, E. GUILMETH in Tasmanien, gemachte Entdeckung des Eukalyptushonigs vorgelegt. Danach soll diese Art Honig von einer einheimischen schwarzen Biene stammen, die ihre Stöcke auf den Gipfel hoher Bäume baut; jeder Stock soll bis zu 6000 kg Honig enthalten, dessen Zus. nach einer von HÉRISSON gemachten Analyse ist Zucker 61,1°/₀, Asche 0,18°/₀, W. 21,6°/₀, Eukalyptol, Eukalypten, Terpen, Cymol u. andere Substanz zusammen 17,1°/₀. Der durch seinen hohen Gehalt an Eukalyptol ausgezeichnete Honig soll sich durch künstliche Mischung nicht herstellen lassen und ein unfehlbares Mittel gegen alle menschlichen Leiden sein. Nach den genauen Nachforschungen des Vfs. in Australien u. Tasmanien ist die gesamte abenteuerliche Erzählung von der Entdeckung des Honigs erfunden, u. der sogenannte Eukalyptushonig eine künstliche Mischung aus gewöhnlichem Honig u. dem Öle der Blätter von Eukalyptus. In ganz Australien wird weder von einer einheimischen, noch von einer importierten Biene ein Honig produziert, der den geringsten Geruch nach Eukalyptol hätte, geschweige denn 17°/₀ davon enthielte, wiewohl die Bienen, so wie andere Pflanzen, auch Eukalyptus besuchen. Wenn, wie berichtet wird, große Mengen von Eukalyptushonig von Sydney nach Marseille verschifft werden, so liegt eine im großen Maßstabe betriebene Fälschung vor. (PTr. [3.] **1068**. 513—18. Sydney.) BODLÄNDER.

J. Martenson, *Denaeyer's Fleischpepton*. Vf. hatte früher (**90**. II. 213) ein abfälliges Urteil über das DENAEYER's Fleischpepton gefällt u. statt der angegebenen 20°/₀ nur 5°/₀ Pepton neben reichlichen Mengen Borsäure gefunden. ULEX fand dagegen ca. 15,5°/₀ Pepton neben Spuren von Borsäure. Vf. führt diese Unterschiede im Befunde darauf zurück, daß Letzterem Mustersendungen direkt aus der Fabrik zugegangen waren, die in der That soviel Pepton enthielten. (PRu. **29**. 787—88. 16/12. 90.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

A. Goldberg, *p-Nitrophenolnatrium als Indikator bei Anwendung von Chlormagnesium enthaltenden Dampfkesselspeisewässern*. p-Nitrophenolnatrium ist seit über einem Jahre im Bereiche des Dampfkesselrevisionsvereins für das Königreich Sachsen dauernd u. mit gutem Erfolge als Indikator für die mittels NaOH-Zusatz bewirkte schwach alk. Rk. $MgCl_2$-haltiger Kesselspeisewässer im Gebrauch. Da der Indikator bei höheren Temperaturen unter Druck vollkommen beständig ist, von Ca- und Mg-Salzen nicht gefällt wird, so kann der Zusatz von NaOH im Kessel selbst erfolgen. Das W. im Wasserstandsrohr zeigt noch deutlich die Indikatorrk. Man stellt den Indikator am besten durch Auflösen von p-Nitrophenol in entsprechend verd. NaOH-Lsg. an Ort u. Stelle dar u. setzt es gleich in Lsg. zu. Bei klarem W. erhält man zwar noch bei einer Lsg. von 5 g in 1 cbm W. wahrnehmbare Gelbfärbung, im allgemeinen empfiehlt Vf. jedoch, 30—50 g p-Nitrophenol auf 1 cbm W. zu nehmen. Für konstante Indikation im Kessel ist p-Nitrophenol (10 M. pro kg; BAYER & Co., Elberfeld) noch zu teuer, empfehlenswert dagegen für die Bemessung des NaOH-Zusatzes u. für zeitweilige Indikation, wenn etwa der $MgCl_2$-Gehalt des Speisewassers mit Sinken oder Steigen des Grundwasserstandes oder beim Hinzukommen neuer Zuflüsse wechselt. p-Nitrophenol braucht zu diesen Zwecken nicht vollkommen frei von Nitrophenolharz zu sein. (ChZ. **15**. 31.) HEFELMANN.

W. Hampe, *Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Bergakademie zu Clausthal*. 1. Zur *Trennung des Quecksilbers vom Selen* nach der ROSE'schen

Methode diente phosphorige Säure durch langsame Oxydation von Phosphor an der Luft bereitet; die phosphorige Säure enthielt viel Arsen, u. derselbe rührte aus dem Stangenphosphor her, welcher einen Gehalt von 0,54% Arsen besafs. — 2. Schliefst man zur *Bestimmung des Eisenoxyduls* in Silikaten dieselben mit *Flufssäure* im CO_2-Strome auf und titriert dann mit Permanganat, so erhält man oft zu hohe Zahlen, weil die Flufssäure, in Hartgummigefäfsen aufbewahrt, organische Substanz aufnimmt, die dann durch Permanganat oxydiert wird. Um den Fehler zu vermeiden, versetzt man die Flufssäure mit H_2SO_4 u. mit soviel verdünnter Chamäleonlösung, bis schwache Rosafärbung bestehen bleibt, und verwendet sie dann erst zum Aufschliefsen des Silikates. Auch Alkalien nimmt die Flufssäure aus manchen Hartgummigefäfsen auf. Um beide Verunreinigungen auszuschliefsen, bewahrt man die Säure am besten in Platinflaschen auf. — 3. Um *arsenfreien Schwefelwasserstoff* für gewöhnliche Analysen zu bereiten, genügt Waschen des aus Schwefeleisen u. HCl bereiteten Gases in 2—3 Vorlagen mit Soda- oder Schwefelnatriumlösung. Um jede Spur Arsen auszuschliefsen, wird das H_2S aus krystallisiertem Schwefelnatrium (von SCHUCHARDT in Görlitz) und verd. H_2SO_4 (1 : 10), die beide arsenfrei sind, bereitet. Das feste Salz wird mit etwas W. in eine WOULF'sche Flasche gebracht u. die Säure wird nach Bedarf durch einen Scheidetrichter zugelassen. Man wäscht in W. oder Sodalsg. — 4. Für die *Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes im Eisen nach Wöhler* durch Erhitzen im Chlorstrome mufs das Gas frei von HCl sein. Um dies zu erreichen, wäscht man es in einer konz. Lsg. von Permanganat. — Manganreiche Eisen hinterlassen im Schiffchen neben Kohlenstoff oft *Manganchlorür*. Man zieht deshalb den Rückstand mit HCl u. W. aus, filtriert durch Asbest u. bringt diesen samt dem Kohlenstoffe in die Verbrennungsröhre. — 5. Ein *Aluminium* der Pittsburgh Reduktion Co., Qualität II (Preis 1,5 Dollar pro Pfund) enthielt:

Al	Si	Fe	C	Cu	Ca	Pb	Sb	Summe
93,021	3,215	1,994	0,900	0,321	0,180	0,003	0,192	99,826

Der Kohlenstoff wurde durch Behandlung des gefeilten (im Original steht durch einen Druckfehler „gefällten") Aluminiums mit neutraler Kupferchloridammoniumlsg., Versetzen der Lsg. mit HCl, Abfiltrieren des Kohlenstoffes durch Asbest und Verbrennen im Sauerstoffstrome bestimmt. — 6. Bei Benutzung einer mit *Gold* gelöteten Platinspirale als Anode für die Elektrolyse von Kupfer aus schwefelsaurer, mit HNO_3 versetzter Lsg. oxydierte sich das Gold und fiel aus der Lsg. als brauner Nd. aus, der metallisches Gold und ein quantitativ nicht untersuchtes *Goldhydroxyd* enthielt, welches, über H_2SO_4 getrocknet, beim Erhitzen lebhaft explodierte. Auch bei Anwendung einer Anode aus reinem Gold u. reiner verd. H_2SO_4 als Elektrolyt schied sich der Nd. aus.

7. Um den *Schwefel im Blei zu bestimmen*, erhitzt man 50 g des Metalles in einer 40—50 cm langen Glasröhre im Chlorstrome unter Anwendung von zwei mit HCl-haltigem W. gefüllten Vorlagen. Das geschmolzene u. in möglichst dünner Schicht ausgebreitete Blei bedeckt sich nach einiger Zeit mit einer Schicht Chlorblei, welche die weitere Einw. des Chlors verhindert. Man sucht das geschmolzene Chlorblei durch Neigen des Rohres nach der einen oder anderen Seite vom Metalle abfliefsen zu lassen, läfst von neuem das Chlor einwirken u. s. f. Zum Schlusse bleibt gewöhnlich noch etwas unverändertes Metall zurück, welches ausgelesen und in einer neuen Operation ebenso behandelt wird. In der Vorlage fällt man das wenige sublimierte Chlorblei durch Kochen mit Sodalsg., filtriert und bestimmt die H_2SO_4 durch Chlorbariumfällung. Nach einer zweiten Methode trägt man 50 g Blei in kleinen Quantitäten in 100 g geschmolzenen Salpeter ein, rührt beständig mit einem Glasstabe um, giefst nach 1—1½ Stdn. langem Erhitzen die Schmelze aus, läfst sie erkalten u. in W. zerfallen, leitet CO_2 ein, filtriert, leitet nochmals CO_2 ein, kocht auf

und filtriert wieder, um die letzten Reste Pb zu entfernen. Im Filtrat zerstört man die HNO_3 durch Eindampfen mit HCl u. bestimmt die H_2SO_4 durch Chlorbariumfällung. Eine Kontrollbestimmung mit 50 g Lautenthaler Raffinadblei, welchem 0,7041 g Bleiglanz mit 0,9443 g Schwefel beigemengt waren, ergab einen Schwefelgehalt von 0,9446 g. *Oberharzer Raffinadbleie* sind immer schwefelfrei, *Werkbleie* enthalten stets Schwefel. — 8. Beim *Versieden von Zinkvitriollauge* aus gerösteten, kupferkieshaltigen Rammelsberger Blenden scheidet sich häufig ein schwarzer, schwammiger Körper aus, der sich als Halbschwefelkupfer erwies. Dessen Bildung wird durch einen Zusatz von Flugstaub bewirkt, der beim Schmelzen der ausgelaugten Erze mit unausgelaugten Erzen und mit Schlacken auf Werkblei und Schlacke sich bildet. Dieser Flugstaub enthält *Zinkthiosulfat*, welches wahrscheinlich durch Einw. der SO_2 der Ofengase auf übergerissenes Schwefelzink entsteht, nach der Gleichung:

$$2ZnS + 3SO_2 = 2ZnS_2O_3 + S,$$

u. außerdem durch Einw. des ausgeschiedenen S auf das Zinksulfit, welches ebenfalls reichlich im Flugstaube enthalten ist, nach der Gleichung:

$$S + ZnSO_3 = ZnS_2O_3.$$

Zinkthiosulfat bildet mit Kupfersulfat in schwefelsaurer Lösung das Halbschwefelkupfer.

9. *Silbersuperoxyd*, bei Elektrolyse von Silbernitratlsg. am positiven Pol entstanden und trocken lange Zeit in zugeschmolzener Glasröhre an einem kühlen Orte aufbewahrt, war spontan mit sehr großer Heftigkeit explodiert. Um die Ursache der Explosion und gleichzeitig die Zus. des sogenannten Silbersuperoxydes festzustellen, wurde der bei der Explosion hinterbliebene Rückstand und ein neu dargestelltes Präparat untersucht. Letzteres wurde gewonnen, indem eine Lsg. von 1 Tl. Silbernitrat in 5 Tln. W. mittels einer Batterie von acht Bunsenelementen elektrolysiert wurde, wobei als negativer Pol ein breiter, als positiver ein schmaler Platinspatel diente. Das am positiven Pol ausgeschiedene Superoxyd löste sich, wenn die HNO_3 an demselben eine gewisse Konzentration erreichte, in derselben mit braunroter Farbe. Um die Auflösung zu vermeiden, wurde die Silbernitratlsg. häufig erneuert. Das vom positiven Pol immer wieder entfernte Superoxyd wurde fein zerrieben, mehrmals mit kaltem W. dekantiert, auf ein Filter gebracht und an der Luftpumpe ausgewaschen, so daß es kein mechanisch beigemengtes Silbernitrat mehr enthalten konnte. An k. u. noch mehr an w. W. gab der Körper unter Sauerstoffentwickelung allmählich etwas Silbernitrat ab, und dies Verhalten änderte sich auch bei noch so häufiger Behandlung mit k. W. nicht. Das über H_2SO_4 im Vakuum getrocknete Pulver erreichte erst nach längerer Zeit, wahrscheinlich weil neben W. auch etwas Sauerstoff wegging, konstantes Gewicht. Zur Untersuchung des Präparates wurde es im trockenen Stickstoffstrome, der aus Luft durch Absorption des Sauerstoffes mit pyrogallussaurem Kali und mit glühendem Kupfer hergestellt war, langsam erhitzt. Der Sauerstoff, der sich aus dem Superoxyd entwickelte, wurde in einem gewogenen, mit Kupferdraht gefüllten u. während des Versuches erhitzten Glasrohre absorbiert, und seine Menge wurde aus dessen Gewichtszunahme ermittelt. Hinter dem Rohre mit dem Kupferdrahte befand sich ein gewogenes Chlorcalciumrohr zur Aufnahme des W. und zum Schutze gegen atmosphärische Feuchtigkeit, dahinter ein nicht gewogenes Chlorcalciumrohr. Das Silbersuperoxyd war in einem Porzellanschiffchen eingewogen worden, und das Gewicht des in diesem zurückbleibenden, metallischen Silbers wurde ermittelt. Für die Bestimmung der Salpetersäure wurde die Substanz in sehr verd. H_2SO_4 in sehr geringem Überschusse gelöst, dann wurde durch Zusatz von Barytw. die H_2SO_4 und das Silber gefällt, während Bariumnitrat in Lsg. blieb. Nach Ausfällung des überschüssigen Bariumhydroxydes durch Einleiten von CO_2,

Erwärmen und Filtrieren wurde das im Bariumnitrat enthaltene Barium und damit auch der Stickstoff durch Fällung mit H_2SO_4 bestimmt. Die Analysen ergaben:

	Ag	O	N	H_2O	Summe
I Frische Substanz .	79,53	14,89	1,75	3,80	99,97%
II Explosionsrückstand	82,59	14,03	1,08	2,35	100,05%

Verteilt man den Sauerstoff so, daſs die der Formel N_2O_5 entsprechende Menge an N, der Rest an Silber gebunden ist, so enthält Präparat I 62,144% AgO, Präparat II 74,860% AgO, während der Rest in beiden aus halbsalpetersaurem Silber, $(Ag_2O)_2N_2O_5$ besteht. Neben AgO entsteht vielleicht etwas viertelsalpetersaures Silbersuperoxyd, $(AgO)_4N_2O_5$, welches sich mehr oder minder schnell unter langsamer Sauerstoffentwickelung oder heftiger Explosion nach der Gleichung zersetzt:

$$(AgO)_4N_2O_5 = (Ag_2O)_2N_2O_5 + 2O.$$

Bei der Elektrolyse wirkt das zuerst abgespaltene NO_3 wahrscheinlich auf $AgNO_3$ unter Bildung von $Ag(NO_3)_2$ ein, welches sich mit W. nach den beiden Gleichungen umsetzt:

$$Ag(NO_3)_2 + H_2O = AgO + 2HNO_3,$$
$$Ag(NO_3)_2 + 3H_2O = (AgO)_4N_2O_5 + 6HNO_3.$$

(ChZ. **14.** 1777—80. 31/12. 90.) Bodländer.

Georg Buchner, *Arsen in rohen Säuren.* In 100 kg roher englischer Schwefelsäure fand Vf. 131 g As_2O_3, in 100 g roher Salzsäure 592 g As_2O_3. Erstere enthielt also schon in 50 g, letztere schon in 10 g eine tödliche Dosis As_2O_3. Ein so hoher As_2O_3-Gehalt macht sich bei der industriellen Verwendung, z. B. beim Verzinnen von Eisenblech äuſserst lästig geltend. Vf. möchte die Groſsindustrie anregen, Abhilfe zu schaffen, ohne den Preis der rohen Säuren erheblich zu verteuern. (ChZ. **15.** 13.) Hefelmann.

Alfred Retter, *Untersuchungen an Schwefelsäuresystemen.* Vorliegende Arbeit berichtet über die Resultate von Unterss., welche mehrere Monate lang an vier Schwefelsäuresystemen mittels Gasanalysen und Temperaturmessungen in den Anglokontinentalen (vorm. Ohlendorff'schen) Guanowerken in Hamburg ausgeführt wurden. Zwei Systeme waren Einkammer-, zwei Zweikammersysteme. Jedes arbeitete mit Glover- u. Gaylussacturm. Die Produktionskraft der ersteren war niedriger als die der letzteren. Durchschnittlich entfiel bei der Anlage auf 1 kg S 2,22 cbm Kammerraum bei Einkammerbetrieb, 1,55 cbm Kammerraum bei Zweikammerbetrieb. Bei Verss., die Ausbeute im Einkammerbetrieb durch Mehrladung mit Pyrit zu erhöhen, stellten sich stets Unregelmäſsigkeiten und Mehrverbrauch an KNO_3 heraus. Dem Wechsel der Auſsentemperatur u. des Luftdruckes folgten Farbenveränderungen der Laternen vor u. hinter dem Gay-Lussacturm, und die Veränderungen des O-Gehaltes der Austrittsgase viel häufiger als vorher, so daſs ein einigermaſsen günstiger Kammergang nur durch beinahe tägliches Ventilstellen u. Wechseln in der KNO_3-Zufuhr zu halten war. Vf. unternahm es daher, den Ursachen der Störungen nachzuforschen, zumal eingehende Unterss. und Analysenzahlen von Systemen mit einer oder zwei Kammern in der Litteratur fehlen. Bei Ausführung der Analysen befolgte Vf. im allgemeinen die Vorschriften von Lunge u. Naëf aus dem Jahre 1884. Die Ergebnisse waren kurz folgende. Einkammersystem A. bei normalem Betrieb. Auffallend war zunächst die bedeutende Abnahme des SO_2-Gehaltes im Gasstrome kurz nach dem Austritt aus dem Gloverturm. Nach der Mitte der Kammer zu sind die Gase etwas reicher an SO_2 als in der Nähe der Wand; in kurzem Abstand von der Einmündung des Gloverrohrs bildet sich wahrscheinlich eine Vertikalzone von gleicher Zus., welche nach dem Ausgang zu fortschreitet u. gleichmäſsig ihren SO_2-Gehalt vermindert. Der Bestand an N_2O_3 zeigt sich überall in der Kammer als nahezu

konstant, während derjenige an NO, ähnlich der SO_2, dem Ausgange zu auf ein Minimum verschwindet; O geht entsprechend zurück, während sich N mehr u. mehr anhäuft. Unterss. bei anormalem Betriebe ergaben, daſs bei verminderter Luftzufuhr aus dem Gay-Lussacturm SO_2 u. mit ihr eine erhebliche Menge NO entweicht, bei zu hoher Luftzufuhr eine Fl. der SO_2 der Rk. entzogen wird, u. daſs endlich bei verminderter KNO_3-Zufuhr aus dem Turm SO_2, NO u. unabsorbierte N_2O_3 entweicht. Die Temperatur des Gasgemenges sinkt beim Eintritt in die Kammer sofort herab und nimmt nach dem hinteren Ende stetig ab. Die Unterschiede am Boden u. an der Decke betragen im ersten Viertel der Kammer 4—10°, im letzten Viertel nur 1—2°; im Horizontalquerschnitt ist am Boden zwischen Vorder- u. Hinterende der Kammer 6—8°, an der Decke 8—17° Differenz. Zweikammersystem A. Die von Lunge u. Naëf, Schertel u. Sorel bereits nachgewiesenen erhöhten Wirkungen der Systeme mit geteilten Kammern zeigten sich schon bei einmaliger Teilung in eine groſse und eine kleine Kammer auffällig. SO_2 fällt nach dem Eintritt in die erste Kammer nicht sofort auf das geringe Maſs herab, u. es traten 0,7 % SO_2 in die zweite Kammer u. vermischten sich, bis auf 50—60° abgekühlt, rasch mit den verdünnteren Gasen der letzteren. Der SO_3-Bildungsprozeſs, der im letzten Viertel der ersten Kammer beinahe ruht, beginnt in der zweiten auf's neue u. ist bald beendet. Charakteristische Unterschiede bei um 1,8 m in der Höhe differierenden Zweikammersystemen lieſsen sich nicht ermitteln. Die Endgase im Einkammerbetrieb waren frei von N_2O_4, in dem Zweikammersystem A waren in der kleinen Nachkammer unter Umständen (bei sehr hohem KNO_3-Einsatze) Spuren N_2O_4, in der zweiten Kammer von B (zwei gleich groſse Kammern) kein N_2O_4 nachzuweisen. — Die Anlage des Einkammersystems muſs auf Grund vorstehender Verss., obgleich sie weniger Pb-Aufwand erfordert, als eine nicht ökonomische bezeichnet werden, weil ihre Produktionskraft erheblich geringer ist, der Betrieb unregelmäſsiger verläuft als in Anlagen mit mehreren Kammern. Die Teilung einer Kammer in zwei kleinere erhöht die Produktionskraft um ca. 40 %. (ZAng. 1891. 4—18.) Hefelmann.

Max Rosenfeld, *Bestimmung der Salpetersäure und salpetrigen Säure im Brunnenwasser.* Vf. hebt den Wert der Pyrogallussäure für diesen Zweck hervor. Man verwendet eine Lsg. von 0,5—1 g Pyrogallussäure in 100 ccm W. Zur Ausführung der Rk. versetzt man 3 ccm der auf Salpetersäure zu prüfenden Fl. in einem nach unten spitz zulaufenden Reagierkelche mit 6 ccm konz. Schwefelsäure, die man möglichst rasch aus einem Probierröhrchen einschüttet, u. fügt vorsichtig einen Tropfen der Pyrogallussäurelsg. hinzu. Je nach der Menge der vorhandenen Salpetersäure färbt sich die obere Schicht der Fl. sofort oder nach einigen Minuten violett bis dunkelbraun. Es ist vorteilhaft, etwa 2 Minuten nach dem Hinzufügen der Pyrogallussäure die Fl. vorsichtig umzuschwenken, so daſs die gefärbte Schicht dann den Raum von 6 ccm einnimmt. Zu diesem Zwecke empfiehlt es sich, an dem Reagierkelche eine Marke anzubringen, welche das Volum der zu untersuchenden Fl. (3 ccm) bezeichnet. Bei einem Gehalte von 5 mg N_2O_5 im Liter tritt die Färbung nach wenigen Minuten, aber dann sehr deutlich ein, es läſst sich auf diese Weise noch 1 mg im Liter nachweisen. Sind im Liter weniger als 3 mg N_2O_5 enthalten, so wird die Färbung erst nach einiger Zeit wahrnehmbar u. muſs sodann mit der unter denselben Verhältnissen in reinem, destillirtem W. entstehenden verglichen werden. Bei einer solchen vergleichenden Bestimmung darf beiden Fll. nicht mehr als ein Tropfen Reagens hinzugefügt werden, weil auch reine Schwefelsäure durch gröſsere Mengen Pyrogallussäure licht rosa gefärbt wird. Ferner ist es in diesem Falle angezeigt, die Pyrogallussäure sofort nach ihrem Eintragen durch behutsames Schütteln auf den oben angegebenen Raum zu verteilen.

Da die Verschiedenheit der Intensität der durch Pyrogallussäure hervorgebrachten Färbung je nach der Menge der Salpetersäure bis zu einer gewissen Grenze (etwa

15 mg im Liter) ziemlich deutlich wahrzunehmen ist, so kann die Methode auch zu einer beiläufigen Schätzung des Salpetersäuregehaltes im Brunnenw. benutzt werden, wofür Vf. Belege giebt. Die Reagierkelche, in welchen die Prüfung auf Salpetersäure vorgenommen werden soll, dürfen vorher nicht mit Leinen- oder Baumwollenlappen abgetrocknet werden, weil die geringste Menge Cellulose mit Schwefelsäure zusammen eine Färbung der Pyrogallussäure verursachen. Auch auf die SCHÖNBEIN'-sche Rk. kann man eine vergleichende Methode zur quantitativen Bestimmung von salpetriger Säure gründen. Als Reagens dient eine Lsg. von 0,5 g Pyrogallussäure in 90 ccm W., der man 10 ccm konz. Schwefelsäure zusetzt. 100 ccm der zu prüfenden Fl. werden in einen engen, 18—20 cm hohen Cylinder gebracht und mit 2 ccm Pyrogallussäurelsg. versetzt. Sind im Liter 0,4 mg N_2O_3 enthalten, so tritt die Gelbfärbung sofort ein, bei 0,3 mg nach etwa 6 Minuten, bei 0,2 mg nach etwa 23 Minuten, während bei einem Gehalte von 0,1 mg N_2O_3 die Färbung erst nach etwa 7 Stunden deutlich bemerkbar wird. Der Unterschied in der Färbung ist bei einer Differenz von 0,005 mg N_2O_3 in 100 ccm Lsg. bemerkbar, wenn 100 ccm nicht mehr als höchstens 0,05 mg N_2O_3 enthalten. Bei einem höheren Gehalte ist die entstehende Färbung zu intensiv, so daſs kleine Farbenunterschiede nicht mehr bemerkbar werden. (ZA. **29**. 661—64.) SACHSSE.

R. Jones, *Zur Phosphatanalyse.* Während früher Vf. die GLASER'sche Methode (**90**. I. 296) in ihrer ursprünglichen Form empfehlen konnte (**90**. I. 730), sieht sich derselbe auf Grund weiterer Erfahrungen veranlaſst, einige Verbesserungen in Vorschlag zu bringen. Die Verwendung eines so groſsen Überschusses an H_2SO_4, ca. 45 g Monohydrat auf 1 g Substanz, ist durch nichts gerechtfertigt, da 2 ccm Monohydrat zur vollständigen Fällung von selbst 1 g CaO völlig ausreichen würden. Da der erhaltene Nd. aus 0,4 g Substanz bei GLASER oft weniger als 10 mg beträgt, so zieht es Vf. vor, 1 g zur Bestimmung zu verwenden gemäſs folgender Arbeitsvorschrift: 10 g Substanz werden mit HNO_3 zu 500 ccm gel. 50 ccm dieser Lsg. = 1 g Substanz werden in einem Becherglase zur Hälfte eingedampft, noch heiſs mit 10 ccm 1 : 5 verd. H_2SO_4 versetzt, umgerührt, 150 ccm A. zugesetzt und nach nochmaligem Umrühren mindestens 3 Stdn. stehen gelassen. $CaSO_4$ wird auf einem Filter gesammelt u. mit A. ausgewaschen. Filtriert wird in einem ERLENMEYER'schen Kolben von 4—500 ccm. Die letzten 10 Tropfen des A. dürfen nach dem Verd. mit W. durch Methylorange nicht mehr gerötet werden. $CaSO_4$ schüttet man noch feucht in eine Pt-Schale, legt das Filter darauf, brennt den A. weg u. glüht bei mäſsiger Flamme bis zum konstanten Gewicht. Von dem Kolbeninhalt wird der A. abdestilliert, welcher erst nach nochmaliger Dest. über Soda wieder verwendet werden kann. Der Rückstand der Dest. wird in ein Becherglas gespült, mit NH_3 schwach übersättigt u. darauf bis zur Verjagung allen NH_3 erhitzt. Vertreibt man nicht alles NH_3, so mischt sich dem Nd. MgO bei. Den Nd. sammelt man auf einem Filter und wäscht viermal mit sd. W. aus, ohne den Nd. aufzurühren. Zusatz von neutralem NH_4NO_3 zum Waschwasser ist vorteilhaft. Im Filtrat fällt man durch Übersättigen mit NH_3 und 12-stündigem Stehenlassen die MgO. P_2O_5, etwa vorhandene Alkalien und SO_3 bestimmt man wie üblich aus der ursprünglichen Lsg. — Eine Kombination der GLASER'schen u. STUTZER'schen Methode, zu welcher nach Ansicht Vfs. indes keine Veranlassung mehr vorliegt, würde einwurfsfrei sein, wenn die Lsg. frei von organischer Substanz ist, da Fe aus organischer Substanz haltigen Lsgg. als $Fe_2(OH)_6$ überhaupt nicht oder doch sehr unvollständig fällt. (ZAng. 1891. 3—4. [1/12. 90.] Steinwärder.) HEFELMANN.

J. A. Müller, *Bestimmung des Kohlenstoffs in den Ackererden.* Die beste Methode hierzu ist die gewöhnliche Verbrennung nach Art der Elementaranalyse, die freilich eine folgende Bestimmung der fertig gebildeten CO_2 notwendig macht. Vf.

wendet zur Verbrennung ein Gemisch von Bleichromat u. Kaliumdichromat an, wodurch er, wie bekannt, die fertig gebildete und die durch Verbrennung entstehende CO_2 zusammen erhält. Eine nachträgliche oder vorausgehende Bestimmung der fertig gebildeten CO_2 in einem anderen Teile des Bodens wird freilich auch dadurch nicht umgangen, da die gemeinsame Bestimmung beider Arten Kohlenstoff überhaupt keinen Wert hat. Die Anwendung des Chromatgemisches hat nur den Vorteil, den als CO_2 vorhandenen Kohlenstoff vollständig auszutreiben, was, wie bemerkt, schon längst bekannt ist. (An. [6.] **22**. 141—44.) SACHSSE.

Greiner und **Friedrichs**, *Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure.* Die im oberen Gefäfse (Fig. 25) befindliche Säure dient zum Entwickeln u. Trocknen der CO_2. Das obere Gefäfs wird in den Hals des Kochfläschchens eingeschliffen oder mittels Kork eingesetzt. Das Einführen der Säure in das Kölbchen geschieht durch die Ansaugwirkung der Kautschukbirne, welche über das in dem Seitentubus befindliche Röhrchen geschoben ist. (ZA. **30**. 18. Stützerbach in Thüringen.) HEFELMANN.

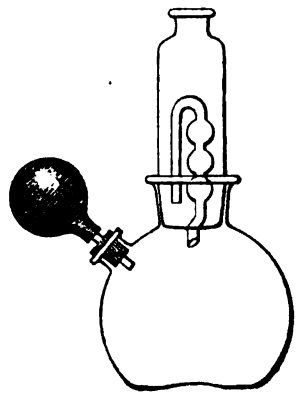


Fig. 25.

John W. Langley, *Über internationale Leitproben für Eisenhüttenlaboratorien.* Auf Vorschlag Vfs. sollen Leitproben von den verschiedensten Eisen- u. Stahlsorten hergestellt, von den Chemikern der verschiedenen Eisen erzeugenden Länder auf das genaueste unters. und das Mittel aus den Unterss. als der wirklichen Zus. am nächsten kommend angenommen werden. In verschiedenen, Ländern sind Ausschüsse zu diesem Behufe schon gewählt worden; in Deutschland ist von der Wahl eines Ausschusses noch nichts bekannt geworden. Vf. berichtet über die Arbeiten des amerikanischen Ausschusses, welchem ANDREW A. BLAIR, REGIS CHAUVENET, THOMAS M. DROWN, CHAS B. DUDLEY, JOHN W. LANGLEY, ALBERT B. PRESCOTT und PORTER W. SHIMER angehören. — Die Unters. stellt eine kritische *Prüfung der Methoden zur Bestimmung von C in Eisen und Stahl* dar, welche mit folgendem Material angestellt wurde. Werkzeugstahl wurde bis zum vollkommen ruhigen Flufs im Tiegel geschmolzen und zu einem Blöckchen von 88 cm im Viereck vergossen; dasselbe wurde erhitzt, die Kanten rund geschmiedet, durchgeschnitten u. das eine Stück zu einer Stange von 38 cm $\times$ 18 cm ausgeschmiedet. Die andere Hälfte wurde mit einem stumpfen Werkzeuge abgedreht, die Drehspäne zur Entfernung des Staubes gesiebt, gründlich gemischt u. in einem Stöpselglase aufbewahrt. Das ausgeschmiedete Stück wurde in derselben Weise weiter behandelt. So erhielt man zwei Proben von ursprünglich derselben Zus., deren eine jedoch eine starke Bearbeitung, während die andere fast gar keine Bearbeitung erfahren hatte. BLAIR, DUDLEY und SHIMER prüften a. die beste Methode zur Verbrennung von C, welcher durch ein Lösungsmittel von dem Metalle getrennt wurde, im O-Strome; LANGLEY b. die beste Methode zur Verbrennung dieses C in einer Fl.; BLAIR u. DUDLEY endlich c. die Einw. des Lösungsmittels auf die Menge u. Art des ausgeschiedenen C. Das Ergebnis der ausgedehnten kritischen Unterss. ist kurz folgendes: 1. Die Verbrennung des C in einem Porzellanrohre in einem Strome gereinigten O giebt durchaus genaue Resultate. — 2. Enthält der C etwas Cl, so ist eine Ag-Spirale im Verbrennungsrohre u. das Einschalten einer Ag-Lsg. (Ag_2SO_4) angezeigt. — 3. Chromschwefelsäure verbrennt C vollständig. Bei Cl-haltigem C ist ein Reduktionsmittel, Pyrogallussäure, NaCl u. Kaliumoxalat, „Pyroflüssigkeit" gen.,

u. nach dem Reduktionsrohr eine absorbierende Ag-Lsg. anzuwenden. — 4. Zusatz von HCl zur Lsg. des Kupferammoniumchlorids giebt höhere Zahlen, als bei Anwendung neutraler Lsg. 5. Ersatz des NH_4Cl durch KCl ist ohne Vorteil. 6. Kupferammoniumchlorid wirkt ungleich mäfsig ein, da dieselbe Stahlprobe 1,016—1,150 % C ergab. Bleibt die Säure konstant, so ist der gefundene C-Gehalt von der Art der Darst. u. der Anzahl der Umkrystallisierungen des Doppelchlorides beeinflufst. 7. Der durch Doppelchlorid ausgeschiedene C scheint unter 100° keinen Verlust zu erleiden, wohl aber bei höherem Erhitzen. — Die Unterss. werden fortgesetzt. Der Referent in St. (v. R.) macht darauf aufmerksam, dafs die umfassenden Arbeiten von SÄRNSTRÖM (JA. 1884. 385) die Mängel der Kupferammoniumchloridmethode schon dargelegt haben, u. dafs A. BRAND (St. **7**. 173) schon nachgewiesen hat, dafs sowohl in alk. als in neutralen Lsgg. von Kupferammoniumchlorid eine Entw. von KW-stoffen stattfindet. Die Verwendung der „Pyro"-Fl. (Pyrogallussäure, NaCl u. Kaliumoxalat) erscheint ihm wegen der Möglichkeit einer CO_2-Entw. nicht unbedenklich. (St. **11**. 49—54.) HEFELMANN.

F. Regelsberger, *Zur Bestimmung des metallischen Aluminiums im käuflichen Aluminium.* Die Methode von G. KLEMP (**90**. II. 606), Bestimmung des Al aus der Menge des durch Einw. von KOH-Lsg. entwickelten H, ist ungenau, weil das käufliche Al stets Si enthält, das mit KOH-Lsg. ebenfalls H entwickelt. Vf. betont, dafs es bei der Wertbestimmung des Handels-Al vor allem auf den Gehalt an Verunreinigungen ankommt, und dafs selbst eine genaue Al-Bestimmung höchstens als schätzbare Kontrolle von Wert sei. Zur *direkten Al-Bestimmung* verfährt Vf. wie folgt: Lösen von 2 g in konz. KOH-Lsg. (= 15 g reines KOH) in Pt-Schale, Auffüllen mit W. zu 200 ccm; 50 ccm davon mit reinem NH_4NO_3 aufkochen und abfiltrieren. Der Nd. giebt geglüht und gewogen sehr genau stimmende Zahlen. Der Al_2O_3-Gehalt der Reagenzien ist abzuziehen. (ZAng. 1891. 20.) HEFELMANN.

von Gruber, *Quantitative Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde bei Gegenwart von Phosphorsäure nach den neuesten Ermittelungen.* Eingangs der vom Vf. gegebenen kritischen Übersicht über die Bestimmungsmethoden von Fe_2O_3 u. Al_2O_3 in Phosphaten spricht derselbe über das nach Mafsgabe des Gehaltes der letzteren an Fe_2O_3 u. Al_2O_3 erfolgende Zurückgehen der P_2O_5 folgende Vermutung aus. Das lebhafte Ansichziehen von W. seitens des bei der Superphosphatfabrikation gebildeten Gipses, wenn dieser aus dem präzipitierten in den krystallinischen Zustand übergeht, entreifst den als Hydraten vorhandenen phosphorsauren Sesquioxyden ihr Konstitutionswasser und führt dieselben dadurch in eine unl. Modifikation über. An einer Reihe von Beleganalysen, von verschiedenen Analytikern ausgeführt, illustriert Vf. sodann die Mängel der alten konventionellen Methode zur Bestimmung von Fe_2O_3 u. Al_2O_3 und bespricht darauf die GLASER'sche Weingeistmethode (**90**. I. 296), welche ihm bei reinen Materialien vollkommen mit der Berechnung übereinstimmende Werte lieferte, selbst bei einem künstlich auf über 6 % gestellten Gehalt an Sesquioxyden erst Abweichungen in der zweiten Dezimale ergab. Der erhaltene Nd. erwies sich als rein (vergl. die entgegenstehenden Beobachtungen von TH. MEYER, **91**. I. 241). Die Methode von STUTZER (**90**. I. 351) hat Vf. bereits vor Jahren vers. und weder damals, noch neuerdings brauchbare Resultate damit erhalten, da das Verfahren nach einer Reihe zufriedenstellender Analysen oft plötzlich ohne nachweisbaren Grund versagte, wie auch STUTZER selbst beobachtet hat. Einen wesentlichen Vorteil erblickt Vf. jedoch insofern in der Arbeit STUTZER's, als dieselbe den Vorwurf, dafs man rein empirisch die Hälfte der gefundenen Menge Eisenoxydthonerdephosphat als die Sesquioxyde in Rechnung stellt, beseitigt, wenn für die Praxis das Verfahren der Halbierung auch genügend genau ist. In Fällen, wo es auf gröfste Genauigkeit ankommt, empfiehlt Vf., den nach GLASER gewonnenen Nd. nach STUTZER weiter zu

behandeln, d. h. mit Molybdänlösung, um dann aus dem Filtrate die reinen Sesquioxyde mit NH_3 auszufällen u. nach bekannten Methoden zu trennen. (Schon von R. JONES **90.** I. 730 empfohlen. D. Ref.) (ZA. **30.** 9—14.) HEFELMANN.

F. Moldenhauer, *Abänderung der Manganprobe nach Volhard.* Man giebt zu der Mn-haltigen Lsg., welche HCl enthalten darf, aber vorher mit HNO_3 oxydiert ist, Na_2CO_3 bis fast zur Neutralisation. Darauf setzt man ZnO hinzu, so daſs das $Fe_2(OH)_6$ fällt, und bringt in die milchige Fl. ein paar Gramm $(NH_4)_2SO_4$, erwärmt und titriert mit $KMnO_4$. Filtrieren ist nicht nötig. Da alle Ammoniake des Handels teerige Bestandteile enthalten, welche auf $KMnO_4$ reduzierend einw., so rät Vf. von einem Ersatz des Na_2CO_3 durch NH_3 ab. Die Mn-Lsg. ist soweit zu verd., daſs die Ndd. die Fl. nicht zu dick machen, indes spielt die Verd. hierbei eine geringere Rolle als bei dem VOLHARD'schen Verfahren. (ChZ. **15.** 13.) HEFELMANN.

J. Lüttke, *Über die Identitätsreaktion des Liquor Ferri acetici.* Entgegen der Beobachtung H. WILL's, welcher beim Kochen von Likör Ferri acetici keinen rotbraunen Nd. erhalten hatte, wie ihn das deutsche Arzneibuch verlangt, bestätigt Vf. die Angaben des Arzneibuches. Alle den Anforderungen genügenden Präparate trübten sich beim Erhitzen, wurden gelatinöser und lieſsen einen Nd. erkennen, den Vf. für $^1/_3$ Acetat des Eisens hält und nicht für $Fe_2(OH)_6$, wie WILL annimmt. Der Liquor ist für diese Probe stets unverd. anzuwenden. Setzt man beim Aufkochen geringe Mengen NH_4- oder Na-Acetat zu, so fällt alles Fe aus; auf Zusatz von wenig NH_4Cl erfolgt das Ausfallen des in W. l. essigsauren Fe-Nd. viel leichter, indes die hierbei gegenwärtigen Mengen Chlorid entsprechen nicht mehr den Anforderungen des Arzneibuches. (ApZ. **5.** 807. Rostock. Chem. Fabr. CHR. BRUNNENGRÄBER.) HEFELMANN.

Georg Firtsch, *Versuch einer neuen Methode der Butterprüfung.* Vf. hat auf folgendes Prinzip eine neue Methode gegründet: Die Barytsalze der flüchtigen Fettsäuren der Butter sind ausnahmslos ll. in W., während jene der festen Fettsäuren unl. oder doch kl. (palmitinsaurer Baryt) sind. Durch Bestimmung der relativen Menge beider gelingt es, die Ggw. fremder Fette in der Butter zu konstatieren, eventuell Kunstbutter und ähnliche Produkte zu erkennen. *Ausführung.* Ca. 1 g (0,990—1,010 g) gereinigtes Fett wird in ein Druckfläschchen von 150 ccm gebracht, 50 ccm $^1/_{10}$ Normal-$Ba(OH)_2$-Lsg. zugesetzt, rasch verschlossen u. 6—8 Stunden im Paraffinbade auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten darf sich kein Fettring in der Höhe des Fl.-Spiegels am Glase ansetzen. Vorteilhaft läſst man einmal nach 3 Stdn. erkalten, so daſs das beim weiteren Aufschäumen der Fl. mitgenommene Fett nochmals auf den Spiegel der Fl. zurücksinkt. Die Gefäſswand ist nach dem Erkalten ebenso wie die Oberfläche der Fl. mit den unl. Ba-Salzen bedeckt; in der Fl. selbst sind zarte Nadeln solcher auskrystallisiert. Man reinigt das Druckfläschchen äuſserlich von Paraffin, erwärmt es verschlossen in einem Wasserbade auf 100°, gieſst den Inhalt dann rasch durch ein Filter in einen 0,5 l-Kolben und wäscht mit sd. W. schnell nach. Das Druckfläschchen wird mit sd. W. über die Hälfte gefüllt, mit einem Kautschukpfropfen verschlossen und gut geschüttelt; die Ba-Salze lösen sich dabei von den Wänden u. ballen sich zusammen, gleichzeitig werden die l. von den unl. getrennt. Es wird nun wieder durch das Filter gegossen und der Vorgang so oft wiederholt, bis mehr als $^3/_4$ des Kolbens voll ist. Dann wäscht man die unl. Ba-Salze mit sd. W. aus, bis der 0,5 l-Kolben voll ist. Gutes Schütteln ist zur Trennung der l. von den unl. Salzen besonders wichtig. Durch eine vorgehaltene Federfahne werden die unl. Salze fast vollständig im Druckfläschchen zurückgehalten, die wenigen Flocken auf dem Filter werden in das Fläschchen zurückgespült. Die Trennung der l. u. unl. Ba-Salze ist vollständig, ausgenommen bei Kokosnuſsöl wegen des Gehaltes an Laurinsäure. Im Druckfläschchen werden die unl. Ba-Salze mit 25 ccm $^1/_2$ Normal-

HCl versetzt u. auf dem Wasserbade erwärmt. Man schwenkt u. dreht öfters um, bis keine weißlichen Flocken mehr vorhanden sind, filtriert noch heiß durch ein dichtes Filter u. wäscht die festen Fettsäuren mit sd. W. aus, welche getrocknet u. gewogen werden können. — In zweimal je 50 ccm des erkalteten, 500 ccm betragenden Filtrates von den unl. Ba-Salzen titriert man mit $^1/_{10}$ Normal-HCl das überschüssige $Ba(OH)_2$; in 100 oder besser 200 ccm des Filtrates bestimmt man mit H_2SO_4 das Gesamt-Ba. Aus der Differenz beider Ba-Bestimmungen ergiebt sich der Ba-Gehalt der l. fettsauren Salze. Statt das überschüssige $Ba(OH)_2$ mit HCl zu titrieren, kann man ersteres mit CO_2 ausfällen, $BaCO_3$ abfiltrieren u. im Filtrat das Ba der l. fettsauren Salze mit H_2SO_4 fällen. Jede dieser beiden Modifikationen giebt für sich gut vergleichbare Zahlen, unter einander sind aber die Resultate beider nicht vergleichbar. Man erhält: 1. Ba-Gehalt der unl.; 2. Ba-Gehalt der l. fettsauren Salze; 3. Gesamtverbrauch an Ba zur Verseifung; 4. Überschuß an Ba, dient zur Kontrolle des etwaigen Fehlers; 5. die festen Fettsäuren, und 6. kann man, bei Verwendung von 2,5—5 g Fett, das Filtrat, das bei der Bestimmung des Gesamt-Ba-Gehaltes erhalten wird, aus einem langhalsigen Kolben abdestillieren und im Destillat die REICHERT-MEISSL'sche Zahl bestimmen. — Die Resultate waren folgende:

	In $^0/_0$ des Gesamt-Ba-Verbrauches			
	Ba in den unl. Salzen		Ba in den l. Salzen	
Butter I	68,47	Mittel: 67,26	31,53	Mittel: 32,74
„ II	66,48		33,52	
„ III	65,84		34,16	
„ IV	68,99		31,01	
„ V	67,11		32,89	
„ VI	67,21		32,79	
„ VII	66,75		33,25	
„ VIII	69,80		30,20	
Schweineschmalz I	81,04		18,96	
Schweineschmalz II	80,60		19,40	
Talg	87,07		12,93	
Kunstbutter I	76,62		23,38	
Kunstbutter II	75,16		24,84	
Mischungen von Butterfett u. Schweineschmalz:				
I. 70% Butter u. 30% Schmalz	70,86		29,14	
II. 50% Butter u. 50% Schmalz	74,02		25,98	
III. 30% Butter u. 70% Schmalz	78,37		21,16	
Kokosnußöl	66,98		33,02	
Palmöl (roh)	73,24		26,76	

Bei möglicher Einhaltung der Temperatur 140° (138—142°, bezw. des Druckes im Fläschchen ergaben sich für den Gesamt-Ba-Verbrauch konstante, sehr wertvolle Vergleichszahlen, die auffälliger Weise von den KÖTTSDORFER'schen Verseifungszahlen wesentlich abweichen: 1 g Butterfett verbrauchte 0,12228—0,14348 g Ba, 1 g Schweineschmalz 0,163 g Ba im Mittel, 1 g Kokosnußöl 0,193 g Ba, 1 g Palmöl 0,250 g Ba.

Die zur Neutralisation des die flüchtigen Fettsäuren enthaltenden Destillates nötigen Mengen Zehntelnormalalkali in ccm waren folgende: Butter 4,00—4,75, Schweineschmalz 1,0, Talg 0,75, Kunstbutter 1,5, Mischung I 3,2, Mischung II 2,5, Mischung III 1,95, Kokosnußöl 5,00 (?), Palmöl 2,00. Auch diese Zahlen differieren auffällig von den REICHERT-MEISSL'schen, obwohl auch hier der Unterschied zwischen Butterfett u. dem übrigen Fette stark hervortritt.

Die Bestimmung der festen Fettsäuren, nur eine Modifikation des J. WEST-KNIGHT'schen Verfahrens (ZA. **20**. 466), ergab schöne Übereinstimmung mit den

HEHNER'schen Zahlen, geringe Unterschiede mit jenen von WEST-KNIGHT: für Butter 86,73—89,17; für Schweineschmalz 93,24—93,45; für Talg 94,76 u. für Kokosnuſsöl 83,65%.

Bei Ausfällung des überschüssigen $Ba(OH)_2$ mittels CO_2 in der Lsg. der l. Ba-Salze berechnet sich auf den Gesamt-Ba-Verbrauch für *Butterfett* 63,61—65,05% Ba für die unl. Salze, 34,95—36,39% für die l. Salze; für *Kunstbutter* 67,57—67,74% Ba für die unl. Salze, 32,26—32,43% für die l. Salze; für *Schweinefett* 76,85% Ba für die unl. Salze, 23,15% für die l. Salze.

Von der Berechnung einer mittleren Ba-Zahl für Butter sieht Vf. ab. — Beimischung von Kokosnuſsöl zur Butter wird leicht an der intensiven Trübung des Filtrates II durch laurinsaures Ba beim Abkühlen u. an dem hohen Gesamt-Ba-Verbrauche erkannt. Vf. setzt seine Unterss. fort. (D. **278**. 422—29. [Sept. 1890.] Graz. Chem.-techn. Inst. d. techn. Hochsch.) HEFELMANN.

Eugen Dieterich, *Erwiderung*. Vf. repliziert auf die zum Teil aggressive Verteidigung des LOOFF'schen *Verfahrens der Morphinbestimmung* (**90**. II. 1034) u. hält dabei die von ihm (**90**. II. 857) gegen dieses Verfahren erhobenen Einwände uneingeschränkt aufrecht. Bezüglich des Verhaltens der HELFENBERGER Methode gegenüber morphinarmen Opiumsorten verweist Vf. auf seine früheren Arbeiten (**88**. 1044). Nach seiner Methode hat Vf. auch bei kalkhaltigem Opium stets kalkfreies Morphin erhalten; ein vorzeitiges Auskrystallisieren von Morphin findet nicht statt, was nach LOOFF bei zufällig langsamerem Filtrieren leicht eintreten soll. Die LOOFF'sche Vermutung, daſs der Ä., welcher nach dem Vf. abgegossen u. zum Nachwaschen benutzt wird, nicht Narkotin, sondern Morphin u. auſserdem Codeïn u. Papaverin enthalte, will Vf. experimell auf ihre Richtigkeit hin prüfen. Die von LOOFF getadelte Verwendung von Essigäther anstatt des Ä. hält Vf. für einen Vorzug des abgekürzten Verfahrens, da Vf. früher (**88**. 1044) bewiesen hat, daſs Essigäther weit weniger Morphin u. um so mehr Narkotin als Ä. l.: 1 Morphin l. in 1250 Ä. und 1665 Essigäther; 1 Narkotin l. in 178 Ä. u. 31 Essigäther. Die Menge des von letzterem gelösten Farbstoffes ist nach dem Vf. irrelevant. (PCH. **31**. 729—31. Helfenberg b. Dresden. Chem. Fabr.) HEFELMANN.

C. Güldensteeden-Egeling, *Über die Bestimmung der Alkaloide in Extractum Strychni*. Als Ersatz für die schwierig auszuführende Methode der Pharm. Nederl. ed. III. giebt Vf. nachstehendes Verfahren an: 1 g Extrakt wird mit 10 g W. und 2 g verd. H_2SO_4 unter stetem Umrühren während einiger Zeit auf dem Wasserbade erwärmt u. nach dem Erkalten mit 1 g Talk gemischt. Danach wird durch ein kleines Filter in einen Mörser abfiltriert u. das Filter so lange mit W. ($\pm$40 ccm) nachgewaschen, bis ein Tropfen mit Kaliumquecksilberjodid keine Trübung mehr giebt. Die Fl. wird mit einer Lsg. von Na_2CO_3 fast neutralisiert, wozu ca. 4 ccm (1 : 5) nötig sind, bis auf ca. 5 ccm eingedampft, 0,5 g pulverisiertes Na_2CO_3 hinzugefügt u. mit 5 g $CaCO_3$ sorgfältig gemischt. Die Mischung wird auf dem Wasserbade getrocknet, der Rückstand zerrieben u. in einem Deplazierröhrchen mit Chlf. bis zur Erschöpfung deplaziert. Das Chlf. wird abdestilliert u. der Rückstand bei 100° getrocknet u. gewogen. (PNed. 1890. **2**. 242; RPha. **1**. 240—41.) HEFELMANN.

C. O'Sullivan u. **Frederic W. Tompson**, *Die Bestimmung des Rohrzuckers*. Lsgg., für deren Inversion Säuren nicht anwendbar sind, werden auf 55° erwärmt u. nach Zufügung von etwas gepreſster Bierhefe vier Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Die Lsg. wird gekühlt, auf das Doppelte des ursprünglichen Volums aufgefüllt u. die Abnahme des Drehvermögens u. die Zunahme des Reduktionsvermögens gegen Kupfersalz im Vergleiche mit denen der ursprünglichen Lsg. wird zur Berechnung des Rohrzuckergehaltes in dieser benutzt. Die Methode ist, wie Ver-

gleichsversuche unter Anwendung von Invertase ergaben, sehr genau. (LChS. [20/11.* 90.]; ChN. **62**. 280. 5/12. 90.) BODLÄNDER.

C. J. H. Warden, *Eine rasche Methode zur Bestimmung des Harnstoffes im Harn*. Vf. fügt zu den, wie er selbst sagt, endlosen Abänderungen der Hypobromitmethode eine neue, bei welcher die Entwickelung u. Messung des Stickstoffes in demselben Apparate erfolgt. Eine graduierte, 630 mm lange Röhre ist an dem einen Ende mit einem Glashahne versehen, über welchem ein enges, 5 ccm fassendes Rohr angebracht ist, in welchem sich bei 2,5 ccm eine Marke befindet. Das untere Ende des kalibrierten Rohres ist mit einem Glasstopfen verschlossen, in welchen zwei Schlitze gefeilt sind, die mit der Wandung des Halses kapillare Röhren bilden. Man stellt das Rohr mit dem Hahne nach unten auf, füllt es mit konz. Kochsalzlsg., so daſs diese auch die Bohrung des Glashahnes erfüllt, setzt den Stopfen auf u. stellt das Rohr mit dem Stopfen nach unten in eine Wanne mit Kochsalzlsg., dadurch wird das kalibrierte Rohr vollständig mit der Lsg. gefüllt. Man gieſst in das Röhrchen über dem Glashahn den Harn bis zur Marke, läſst ihn vorsichtig in die Bürette einflieſsen, spült mit W. nach, giebt darauf Hypobromitlsg. allmählich hinzu u., nachdem die Entwickelung von Stickstoff beendet ist, nimmt man den Glasstopfen aus dem unteren Ende der Bürette, verschlieſst die Öffnung mit dem Daumen, schüttelt die Bürette gut durch, stellt sie wieder in die Wanne u. liest das Volum des Stickstoffes ab. Die von CETTI and Sons, Holborn, fabrizierte Bürette ist so graduiert, daſs man direkt die Prozente Harnstoff ablesen kann. (ChN. **62**. 287—88. Kalkutta.) BODLÄNDER.

M. Violette, *Eine neue Methode der chemischen Analyse der Butter*. Über die Methode ist bereits **90**. II. 676 referiert worden. Zur Vervollständigung dieses Referates sei die Beschreibung im Auszuge mitgeteilt, welche Vf. der Akademie der Wissenschaften in Lille vorgelegt hatte. Nachdem die flüchtigen von den festen Fettsäuren der Butter durch Wasserdampf in der l. c. beschriebenen Art getrennt worden waren, berechnet Vf. mit Hilfe der von DUCLAUX aufgestellten Formel das Verhältnis der Butter- u. der Caproïnsäure. Im Dest. setzen sich die „konkreten“ flüchtigen Fettsäuren bisweilen in öligen Tropfen oder in weiſsen Flocken ab. Die vom Vf. erhaltenen Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt, aus welcher ersichtlich ist, daſs die konkreten flüchtigen Fettsäuren vornehmlich aus Butter- und Caproïnsäure bestehen:

	Butter I. Qualität 3 Proben	Gewöhnliche Butter 5 Proben	Margarine	Schmalz
Buttersäure	5,33— 6,07	4,62— 5,05	0,47	0,273
Caproïnsäure	3,23— 3,66	2,80— 3,06	0,28	0,166
Konkrete flüchtige Fettsäuren	2,80— 3,00	2,40— 3,00	1,33	0,914
Überhaupt flüchtige Fettsäuren	8,56— 9,73	7,22— 8,81	0,75	0,439
Feste . . . . . Fettsäuren	82,28—82,87	83,83—84,62	93,4	91,120

Will man die nach des Vfs. Methode erhaltenen Werte mit denjenigen vergleichen, welche nach der gewöhnlichen mit 5 g Butter ausgeführten Methode erhalten worden sind, so muſs man den Verbrauch an $^1/_{10}$ N.-Alkali auf die in 100 g Butter gefundene Menge der gesamten flüchtigen Fettsäure umrechnen u. erfährt z. B. auf diese Weise für eine sehr gute Butter mit 9,73% flüchtigen Fettsäuren den Gehalt an $^1/_{10}$ N.-Alkali zu 24,55 ccm pro 5 g Butter, bezw. für eine minderwertige Butter mit 7,22% flüchtigen Fettsäuren 17,77 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali pro 5 g. In einem Falle betrug die Sättigungsziffer sogar 35,5 ccm. Für Margarine ergiebt sich ein Bedarf von 0,38 ccm $^1/_{10}$ Alkalilauge.

Einen Vergleich der nach den verschiedenen Verfahren gewonnenen Kubikzentimeter $^1/_{10}$ Norm.-Natronlauge pro 5 g Butter gestattet folgende Tabelle:

Autoren	Methode	Maximum ccm	Minimum ccm
Besana (Italien)	Wollny	31,79	20,63
Lobry (Deutschland) . . .	Nilson	31,2	22,60
Bellier (Lyon)	Bellier	37,75	26,46
Planchon	Reichert	25,05	22,26
Sell	Reichert	—	26
Reichert	Reichert	29,90	26
Meissl	Meissl	—	28,8
Municip. Lab. Paris	Reichert	33	26
Violette	Violette	35,5	24—17,7.

Es ergiebt diese Zusammenstellung, daſs die durch das Sättigungsverhältnis der flüchtigen Fettsäuren für Alkali gefundenen Resultate unter Umständen nicht genügen, um einen betrüglichen Zusatz von 30% Margarine zur Naturbutter zu entdecken, weil man 30% fremdes Fett mit einer Butter mischen kann, welche die Maximalsättigungsziffer liefert, ohne daſs diese Zahl unter den für reine Butter gefundenen Grenzwert hinabgeht.

Vf. schlieſst aus allen seinen Unterss., daſs die chemische Analyse nicht im stande ist, einen Zusatz von 10% fremder Fette zur Butter zu entdecken. Diese Grenze ist aber im allgemeinen ausreichend, um die Fälschungen der Butter zu verhindern, da die Butterhändler nicht fähig sind, die zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren der Butter erforderlichen chemischen Analysen vorzunehmen, und daher durch ihre betrügerische Manipulation nicht ein Prod. herzustellen im stande sind, welches den chemischen Anforderungen gerade Genüge leistet. (MZ. **19.** 905—6.) Prosk.

A. Pezzolato, *Bestimmung des Nikotins bei Gegenwart von Ammoniak.* Die Methode, welche dem Vf. geeignet erscheint, die Schwierigkeiten der anderen Methoden zu überwinden, beruht auf der Thatsache, daſs das Nikotin keine Einw. auf Indikatoren wie Lackmus u. Alizarin hat, wenn es in Lsg. in A. von 96° ist, u. auf der Unlöslichkeit des neutralen Ammoniaksulfates in A. derselben Konzentration. Um die Methode anzuwenden, muſs man vor allen Dingen die Sulfate von Nikotin und Ammoniak darstellen, entwässern und sie von allen Substanzen befreien, welche auf Lackmus oder Alizarin Einw. haben. Auch darauf muſs geachtet werden, daſs der A. eine solche Konzentration hat, daſs er mit der zur Bestimmung angewandten Alkalilsg. immer noch eine Fl. giebt, dessen Gehalt nicht geringer als 96 oder 97 Vol.-Proz. ist. In solchen Fällen, wo viele fremde Substanzen zugegen sind, muſs man mit Wasserdämpfen destillieren, nachdem man die Basen in Freiheit gesetzt hat. Das Destillat wird in Normalschwefelsäure aufgefangen, deren Menge hinreichend ist, um saure Salze zu bilden. Das Destillat wird auf 50—100 ccm gebracht u. bei Ggw. einiger Tropfen Lackmus- oder Alizarinlösung mit Normalkali- oder Natronlösung neutralisiert. Die dann vollständig eingedampfte Fl. hinterläſst einen Rückstand, welcher aus den Sulfaten von Nikotin, Ammoniak, Kali oder Natron besteht. Man nimmt denselben mit 60 ccm A. von 98 oder 99° auf, welcher nur das Nikotinsulfat l., und läſst in die Lsg., bei Ggw. der unl. Sulfate tropfenweise eine $^1/_{10}$ normale alkoh. Lsg. von Kali oder Ammoniak oder eine wss. normale Lsg. einfallen, womit man sofort aufhört, sobald als die Färbung der in der Fl. suspendierten Salzmasse kein Anzeichen für den Eintritt der Farbenveränderung des Indikators giebt. Das Salz, welches sich successive auf Zusatz der titrierten Alkalilsg. ausscheidet, fixiert nämlich teilweise den Farbstoff, indem es die Fl. etwas entfärbt. Um daher das

Ende der Operation gut erkennen zu können, mufs man die Fl. fortwährend umschütteln, um die auf dem Boden des Gefäfses sich absetzenden unl. Sulfate aufzurühren. Sobald das Salz kein Anzeichen für die Farbenveränderung mehr giebt, fügt man noch A. von 98—99° hinzu, um den Alkoholgehalt der Fl. in den oben erwähnten Grenzen zu halten, und vollendet die Operation. Eine kleine Korrektur ist notwendig wegen einer geringen Dissociation des schwefelsauren Ammoniaks, der zufolge etwas dem Ammoniaksulfat angehörige Schwefelsäure als dem Nikotin zugehörend gefunden wird. (Gz. **20.** 780—98. 1/12. 90. Rom.) Sachsse.

A. Sjöström, *Marchand's Methode zur Fettbestimmung in Vollmilch.* Die Vorschriften müssen bei Ausführung genau eingehalten werden, um richtige Resultate zu geben. Grofses Gewicht ist auf die richtige Beschaffenheit der Äthermischung zu legen. Man mischt gleich grofse Volume von Ä. von D. 0,723 u. reinem (aldehydfreiem) A. von 91—92% Tr. Im Laktobutyrometerrohre werden 20 ccm Äthermischung mit 10 ccm Milch einige Male kräftig geschüttelt, einige Minuten im Wasserbade bei 45° gehalten, dann wieder kräftig geschüttelt, bis keine gröfseren Caseïnklümpchen mehr sichtbar sind, dann wieder 12—15 Minuten erwärmt, bis die Fl. sich in drei Schichten geteilt hat. Man nimmt nun das Rohr heraus, wobei die mittlere wss. Ätheralkoholschicht durch Ausscheiden von Fett getrübt wird. Nach einer halben Stunde, wenn die Fl. Zimmertemperatur angenommen hat, wird die obere Schicht der Ätherfettlösung bis auf 0,02 ccm genau abgelesen. Die Anzahl der Kubikzentimeter mit 2,34 multipliziert und zu 1,08 addiert, giebt den Fettgehalt der Milch in Gewichtsprozenten. Eine vom Vf. mitgeteilte Tabelle giebt den Fettgehalt von 0,30 ccm = 1,78% bis 1,38 ccm = 4,31% Fett. Bei einem über diese Grenzen hinausgehenden Fettgehalte trifft die Methode nicht mehr zu. (Tidskrift för landtmän. **11.** 552—56; Bied. **12.** 855—56. Dezember 1890.) Sachsse.

Fr. Herles, *Bestimmung des Zuckergehaltes frischer Rübenschnitte mittels der heifsen Wasserdigestion.* Die zu den Verss. verwendeten Rübenschnitte wurden tüchtig durchgemischt u. in zwei Hälften geteilt. Die eine Hälfte wurde sofort, die zweite nach 4 Stdn. untersucht. Es zeigte sich, dafs die Zus. des Prefssaftes der 4 Stdn. aufbewahrten Schnitte eine Änderung erfahren hatte, während der Zuckergehalt gleich geblieben war. Diese Änderung kann eine verschieden grofse sein, sowohl bei den einzelnen Rüben, als auch je nachdem dieselben gesund oder alteriert waren. Berechnet man dann aus der gefundenen Polarisation u. dem Zuckergehalte den sog. Saftfaktor, so kann man zu den absonderlichsten Resultaten gelangen u. Zahlen erhalten, die entweder anormal klein oder aber (besonders bei alterierten Rüben) sogar 100% übersteigen. Es ist daher die Polarisation des ausgeprefsten Saftes eine unsichere, von verschiedenen Umständen abhängige Gröfse, mit welcher man nicht rechnen kann. Dagegen folgt aus dem Umstande, dafs der Zuckergehalt der Schnitte selbst nach 4 Stdn. gleich geblieben ist, dafs man die Durchschnittsproben der verarbeiteten Schnitte längere Zeit aufbewahren kann.

Wenn man nach der vom Vf. empfohlenen Methode mittels Digestion, bezw. Diffusion mit h. W. arbeitet, müssen die hierzu empfohlenen Vorsichtsmafsregeln streng befolgt werden. Die erste Bedingung ist die Gewinnung eines entsprechend feinen Breies mittels geeignet konstruierten Hackmaschinen. Aus einer Versuchsreihe, welche Vf. mitteilt, erhellt der Einflufs der Feinheit des Breies auf die Resultate. Einen viel gröfseren Einflufs auf die Richtigkeit der Ergebnisse hat aber die Temperatur des verwendeten W. Die Temperatur desselben im Wasserbade darf in keinem Falle unter 90° sinken. Das Abspülen des Breies und Nachfüllen geschieht mit in der Spritzflasche zum Kochen erhitzten W. Einen geringeren Einflufs auf das Resultat hat die Diffusionsdauer, d. h. die Zeit, während welcher man den mit h. W. und Bleiessig nachgefüllten und gut durchgemischten Kolbeninhalt

stehen läfst, bevor man abkühlt. Die Zeit von 15 Minuten genügt schon zumeist zu einer vollständigen Diffusion, für frische Schnitte sind 20 Minuten einzuhalten. (BöZ. **15**. 102—6.) SACHSSE.

Leo Ehmann, *Über einen neuen Apparat zur Methoxylbestimmung.* Der App. stellt eine Verbesserung des App. von BENEDIKT und GRÜSSNER (**89**. II. 383) dar. Der mit rotem P und W. gefüllte Absorptionsapparat zeigt die Kugeln *B* und *C*

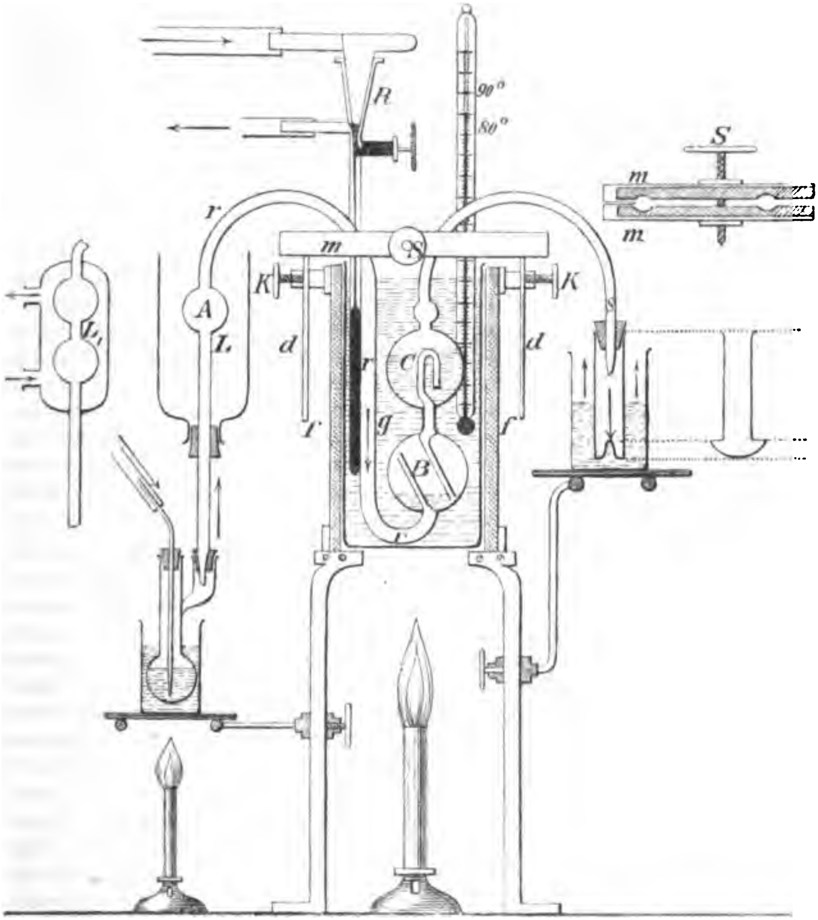


Fig. 26.

nicht, wie beim alten Apparate, senkrecht über *A* angeordnet, sondern durch die zweimal gebogene Röhre *r* von letzterer getrennt. Der Absorptionsapparat kann auf diese Weise in das mit direkter Flamme zu heizende und mit dem REICHERT'schen Regulator *R* versehene Gefäfs *g* eingesenkt werden; derselbe ist zwischen zwei mit Kork gefütterten Messingbacken *m*, welche durch die Schraube *s* einander genähert werden können, eingeklemmt. Mittels an den Messingsbacken angelöteter dicker Drähte *d* wird der Apparat in die Klemmschrauben *k* eingesetzt. *g* ist ein Cu-Gefäfs mit oblongem Querschnitt, in welches eine beliebige Anzahl von Apparaten nebeneinander eingesetzt werden können, und von einem Asbestmantel *f* umgeben,

der in einem Cu-Mantel steckt. Klemmschrauben am oberen Rande desselben tragen den Absorptionsapparat, das Thermometer und den Thermoregulator. *g* wird in einen hohen Dreifuſs mit doppeltem Ring eingestellt. Der untere trägt das Drahtnetz, auf welchem das Glas steht, an den oberen sind die Klemmschrauben angebracht. Arbeitet man mit leicht flüchtigen Substanzen, welche über die erste Biegung des Rohres *r* gelangen könnten, bevor sie von der JH angegriffen wurden, so umgiebt man *A* mit einer kleinen tubulierten Glasglocke, welche man mit k. W. oder Eisstücken füllt und erst entleert, wenn man einige Zeit gekocht hat. An Stelle der Glocke kann auch der kleine Kühler *x* angebracht werden. Zur leichteren Reinigung des Entwicklungsrohres ist an dasselbe mittels Kork ein weites Rohr angesetzt, das erst in die Ag-Lsg. taucht und das nach Beendigung des Vers. leicht abgenommen werden kann. Der untere Rand dieses Rohres ist zu zwei gegenüberstehenden Schnäbeln ausgebogen, um die austretenden Gasblasen möglichst fein zu verteilen. — Im übrigen geschieht die Bestimmung in bekannter Weise. — J. W. Rohrbeck's Nachf., Wien, liefert den Apparat. (ChZ. **14.** 1764.) Hefelmann.

W. Henatsch, *Erfahrungen mit der Alkohol-Breipolarisation.* Vf. erhielt mit dieser Methode von Stammer gegenüber der Alkoholdigestions- u. Alkoholextraktionsmethode um 0,3—0,6% zu hohe Zahlen und wendet daher für die Bezahlung der Rüben nach dem Zuckergehalte das Alkoholdigestionsverfahren in Verb. mit dem Rübenfraiser von Keil und Dolle in Quedlinburg an. Die Resultate stehen dann mit der Unters. der Schnitzel von der Schnitzelmaschine, wie auch mit den allgemeinen Ausbeutezahlen in einem annähernd richtigen Verhältnisse. Die Anwärmung des A. scheint besonders wichtig zu sein beim Ausfällen der optisch aktiven Nichtzuckerstoffe durch A. u. Bleiessig, u. man erreicht dadurch ein völliges Verdrängen der in dem fein geschliffenen Brei angesammelten Luft, die sich bei dem kalten A.-Verfahren schwer entfernen läſst. (ZAng. 1891. 20—21.) Hefelmann.

Thomas T. P. Bruce Warren, *Bestimmung von Ölen, Fetten und verwandten Stoffen.* (Forts. zu **89.** II. 979). Mit Chlorschwefel geben unl. Verbb.: Olivenöl, Mohnöl, Hornmohnöl (Glaucium flavum), Mandelöl, Süſsmandelöl, Bittermandelöl, Erdnuſsöl, Wallnuſsöl, Sesamöl, Ricinusöl, Rapsöl, Baumwollsamenöl, Buchenöl, Hanföl, Kautschuk, Guttapercha u. verwandte Stoffe, sowie die mit diesen zusammen vorkommenden Harze. Alle aufgezählten Körper geben bei Erhitzung mit Schwefel eine schwammige, elastische M., mit Ausnahme des Oliven- u. Baumwollsamenöles, welche hierdurch leicht von den anderen Körpern der nämlichen Gruppe unterschieden werden können. Keine unl. Körper entstehen bei Behandlung folgender Fette und Öle mit Chlorschwefel: Petroleum u. andere Grenzkohlenwasserstoffe, Destillationsprodd. des Kohlenteers, des bituminösen Schiefers u. ähnlicher Körper, Spermöl, Wallrat, Schweinefett, Lardöl, Butter, Bienenwachs, Rindsfett, Hammelfett, Kokosnuſsöl, Palmöl, Harzöl, Fichtenharz, Terpentin, japanisches Wachs. (ChN. **62.** 251.) Bodländer.

N. Huss, *Zur Prüfung von Verbandstoffen.* Das folgende Verfahren ist anwendbar für Jod-, Jodoform- oder Sozojodolverbandstoffe aus Baumwolle, Jute oder Gaze und beruht darauf, daſs die genannten Verbb., mit metallischem Zn erhitzt, alles J unter Bildung von ZnJ_2 abgeben. 1—1,5 g Verbandstoff bringt man in einen trockenen Reagiercylinder, überschüttet diese mit 20 g chemisch reinem Zn-Staub in der Weise, daſs eine ca. 2 cm hohe Zn-Schicht auch nach dem Schütteln noch darüber steht, u. erhitzt das Ganze einige Zeit im Wasserbade. Man schlämmt jetzt das Zn vom Verbandstoffe in eine 500 ccm-Flasche über, füllt bis zur Marke mit W. auf u. schüttelt durch. Nach dem Absetzen versetzt man 250 ccm Lsg. mit Na_2CO_3, kocht zur Abscheidung des ZnO auf u. füllt wieder bis 500 ccm auf. Man filtriert nach dem Umschütteln 250 ccm ab u. bestimmt darin J nach Reinige durch

Titration mit $KMnO_4$. — Da 20 g Zn etwa den Raum von 3 ccm einnehmen, so bedient sich Vf. einer Meſsflasche mit einer zweiten Marke bei 503 ccm u. füllt das erste Mal bis zu 503 ccm auf. Käuflichen Zn-Staub reinigt Vf. durch Behandeln mit sehr verd. HCl u. Auswaschen von ZnO. (ZA. **30.** 14—15. Bettemburg.) HEFELM.

E. Hintz u. **H. Weber**, *Zur Untersuchung von technischem Barythydrat.* In einer Probe technischen $Ba(OH)_2$ fanden Vff. neben $Ba(OH)_2$ Bariumcarbonat, Bariumsulfat, Bariumthiosulfat u. geringe Mengen Bariumsulfid u. Bariumsulfit. Beim Ausziehen mit W. gehen $Ba(OH)_2$ und Bariumsulfid vollständig, Bariumthiosulfat nur teilweise in Lsg., im Rückstande verbleiben vollständig $BaSO_4$, $BaCO_3$ und $BaSO_3$ neben gewissen Anteilen BaS_2O_3. Bariumsulfit weist man nach, indem man den in W. unl. Rückstand mit Na_2CO_3-Lsg. auskocht, das alk. Filtrat mit Essigsäure ansäuert u. mit Nitroprussidnatrium u. $ZnSO_4$ versetzt. Direkt oder auf Zusatz von Ferrocyankalium erfolgende Rotfärbung zeigt SO_2 an. Bariumthiosulfat ermittelt man qualitativ, indem man den wss. Auszug zur Eliminierung des gel. Bariumsulfides mit alk. Pb-Lsg. tropfenweise fällt u. das Filtrat mit $AgNO_3$ auf Thioschwefelsäure prüft. Der Gang der quantitativen Analyse ist kurz folgender: 1. Man bestimmt zunächst den *Gesamt-Ba*-Gehalt der in W. l. Verbb. durch Ansäuern des wss. Auszuges mit HCl u. Fällen mit H_2SO_4. — 2. *Bariumsulfid.* 250 ccm (= 10 g Substanz) der geklärten Lsg. läſst man in viel reine KOH-Lsg., die mit etwas Pb-Acetat versetzt ist, einlaufen, filtriert den Nd. von PbS u. $BaCO_3$ ab, behandelt den Nd. mit Bromsalzsäure u. reinigt das entstandene $BaSO_4$ durch Schm. mit Na_2CO_3 u. Entbleien der wss. Lsg. der Schmelze mittels CO_2. — 3. *Bariumthiosulfat* der wss. Lsg. Das Filtrat von PbS vers. man mit Bromsalzsäure u. berechnet aus dem gebildeten $BaSO_4$ das vorhandene BaS_2O_3. — 4. *Bariumsulfat.* 5 g Substanz l. man im CO_2-Strom in verd. HCl, verdampft zur Trockne, nimmt mit W. u. wenig HCl auf, filtriert $BaSO_4$ u. reinigt es durch Sodaschmelze. — 5. *Bariumthiosulfat u. Bariumsulfit* im unl. Rückstande aus 10 g Substanz. Beide Verbb. zers. man im CO_2-Strom mit verd. HCl, fängt die gebildete SO_2 in zwei mit Bromsalzsäure beschickten PÉLIGOT'schen Röhren auf u. bestimmt dieselbe in Form von $BaSO_4$. Da sich hierbei BaS_2O_3 wie folgt umsetzt: $BaS_2O_3 + 2HCl = BaCl_2 + SO_2 + H_2O + S$, so kann man den Gehalt an BaS_2O_3 durch Bestimmung des im Kolben abgeschiedenen S berechnen. Man versetzt den Kolbeninhalt mit Bromsalzsäure, verdampft zur Trockne, nimmt mit W. u. wenig HCl auf, reinigt den erhaltenen $BaSO_4$ durch Umschmelzen u. nochmalige Fällung. Da gerade die Hälfte des im BaS_2O_3 vorhandenen S als S abgeschieden wird, die andere Hälfte des S als SO_2 entweicht u. in den PÉLIGOT'schen Röhren aufgefangen wird, so kann man den aus dem abgeschiedenen S erhaltenen $BaSO_4$ einfach von dem aus den PÉLIGOT'schen Röhren sich ergebenden $BaSO_4$ abziehen, um die dem $BaSO_3$ entsprechende Menge $BaSO_3$ zu erfahren. 6. *Bariumcarbonat.* Zers. der Substanz mit HNO_3 bei Ggw. von konz. $KMnO_4$-Lsg. nach bekanntem Verfahren. — Direkte Titration des $Ba(OH)_2$ wird durch Bariumsulfid beeinträchtigt. — Vff. fanden 94,91 % $Ba(OH)_2 + 8H_2O$; 0,52 % $BaSO_4$; 0,07 % $BaSO_3$; 0,70 % $Ba\,S_2O_3$; 1,75 % $BaCO_3$; 0,04 % BaS. (ZA. **30.** 24—29. Wiesbaden. Labor. v. R. FRESENIUS.) HEFELMANN.

E. Hintz u. **H. Weber**, *Zur Analyse von technischem Fluornatrium.* Technisches Fluornatrium enthielt, neben NaF von alk. Rk. u. Na_2CO_3: SiO_2, SO_3, Cl, K_2O, CaO, MgO, Al_2O_3 u. Fe_2O_3. Quantitative Analyse: 1. *SiO_2* u. *F* 2—3 g l. man in einer Pt-Schale in W., versetzt mit $(NH_4)_2CO_3$ u. erhitzt weiter unter Ersatz des verdampfenden $(NH_4)_2CO_3$. Man filtriert von dem Nd. unreine SiO_2 ab. Zu dem Filtrate giebt man etwas Na_2CO_3 u. eine Lsg. von ZnO in NH_3, verdampft in einer Pt-Schale u. filtriert den Nd. von $ZnSiO_3$ u. $Zn(OH)_2$ ab. Aus dem Nd. scheidet man SiO_2, wie bekannt, ab, schmilzt die unreine SiO_2, zusammen mit der zuerst erhaltenen, mit Na_2CO_3 u. scheidet dieselbe, wie bekannt, ab. Im Filtrate von der Fällung mit

ammoniakalischer ZnO-Lsg. fällt man Fl heiſs mit $CaCl_2$, filtriert den Nd. von $CaCO_3$ u. $CaFl_2$ ab, glüht den Nd. in einem Pt-Tiegel, übergieſst denselben in einer Pt-Schale mit W., setzt Essigsäure in geringem Überschusse zu, verdampft zur Trockene, erhitzt bis zur Verjagung der Essigsäure, nimmt den Rückstand mit h. W. auf u. filtriert das CaF_2 ab. Das geglühte CaF_2 prüft man durch Überführen in $CaSO_4$ auf Reinheit. — 2. *SO_3 u. Cl.* Man fällt SO_3 in einer Pt-Schale aus der mit HCl angesäuerten Lsg., filtriert $BaSO_4$ unter Anwendung eines Pt-Trichters ab u. reinigt den Nd. durch Umschmelzen mit Na_2CO_3. Cl wird, wie bekannt, gefällt. — 3. *CO_2.* Man zers. die Substanz mit konz. Weinsäurelsg. unter Verwendung des bekannten Röhrenapparates. — 4. *Basen.* Man raucht die Substanz mit H_2SO_4 ab bis zur völligen Zers. u. verfährt wie üblich. — 5. *Wasser.* Man treibt das W. aus einer im Schiffchen abgewogenen Probe Substanz im trockenen Luftstrome durch Erhitzen aus u. fängt es im $CaCl_2$-Rohre auf. — 6. *Sand.* Man kocht die Substanz mit W. aus u. den in W. unl. Rückstand mit Na_2CO_3- u. KOH-Lsg. Sand bleibt ungelöst zurück u. wird mit verd. HCl ausgewaschen. Das Präparat hatte folgende Zus.: 65,65% NaF; 0,74% NaCl; 13,89% Na_2CO_3; 1,96% Na_2SO_4; 0,74% K_2SO_4; 1,50% Na_2O an SiO_2 gebunden; 10,11% SiO_2, teilweise an Na_2O gebunden; 0,25% $CaCO_3$; 0,32% $MgCO_3$; 0,48% Fe_2O_3; 0,17% Al_2O_3; 3,97% W. (ZA. **30.** 29—33. Wiesbaden. Labor. von R. FRESENIUS.) HEFELMANN.

Thomas B. Stillman, *Die Wasseranalyse zur Bestimmung der Kesselstein bildenden Bestandteile.* Man muſs bei der Wasseranalyse für technische Zwecke auſser der CO_2, der H_2SO_4, dem Kalk u. der Magnesia auch das Chlor u. die Alkalien bestimmen, weil man sonst bei der Umrechnung auf Gips u. Calcium- u. Magnesiumdicarbonat falsche Resultate erhält. Alles Chlor muſs zunächst als mit dem Natron verbunden berechnet werden, wenn dies nicht ausreicht, mit dem Kalium, dann mit Magnesium u. schlieſslich mit Kalk. Genügt das Chlor nicht, um die Alkalien zu sättigen, so muſs ein Teil der H_2SO_4 als mit diesen verbunden angenommen werden, der Rest mit dem Calcium u. ein Rest davon mit dem Magnesium. Der bei der Berechnung ungebunden bleibende Rest der Erdalkalien soll als Dicarbonat aufgeführt werden. Der Vf. giebt eine Tabelle für die vollkommene Wasseranalyse, die nichts neues für die Bestimmung der einzelnen Bestandteile bringt; nach einer ferneren Tabelle lassen sich die Angaben nach Milligrammen im Liter auf Grains in der Gallone reduzieren. (Steven's Indikator **7.** Nr. 4. Oktober 1890; ChN. **62.** 299 bis 300 u. 311—13.) BODLÄNDER.

Beschlüsse des Vereins Schweizer analytischer Chemiker *über die Bestimmung der alkoholischen Verunreinigungen und die Beurteilung des Rohsprits und der Branntweine.* (Vers. v. 26. u. 27/9. 90. Solothurn). — 1. *Qualitative Prüfung.* Geschieht nach den Verfahren von BORNTRÄGER u. WINDISCH. — 2. *Quantitative Prüfung.* Erfolgt nach der von STUTZER u. REITMAIR, von DELBRÜCK u. SELL verbesserten RÖSE-Methode mit Anwendung von mindestens 500 ccm Branntwein. Zur Verdünnung des Branntweines auf genau 30 Volumproz. ist der A.-Gehalt pyknometrisch oder alkoholometrisch zu ermitteln u. das zuzusetzende Wasserquantum der Tabelle von BRIX zu entnehmen; bei Branntweinen mit weniger als 30 Volumproz. ist die Verstärkung durch absoluten A. aus der Formel von SELL zu berechnen. Als Schüttelapparat zur Ausschüttelung des 30% ig. Branntweines mit Chlf. diene der RÖSE-HERZFELD'sche: Röhrenlänge ca. 40 cm, äuſsere Röhrenweite 10 mm; Inhalt 200—250 ccm Distanz von je 1 zu 1 ccm-Teilstrich = 3 cm. Einteilung von 20 bis 26 ccm in $^1/_{20}$, daher Teilstrichdistanz $1^1/_2$ mm. — *Ausführung:* Man bringt mittels eines Scheidetrichters mit langer Ausfluſsröhre ca. 20 ccm Chlf. in den trockenen Apparat, temperiert auf 15° u. stellt die Fl. genau auf die unterste Marke 20 ein; nun schichtet man 100 ccm des zu untersuchenden A. von ca. 15° darüber, giebt

noch 1 ccm H_2SO_4 (D. 1,2857) zu, schliefst den Apparat u. läfst denselben im Kühlgefäfs (15°) 10 Minuten stehen. Hierauf nimmt man den Apparat heraus, schliefst den Stöpsel fest zu, wendet langsam um, so dafs das Chlf. u. der A. in der Birne zusammenfliefsen u. schüttelt eine Minute durch. Alsdann läfst man absitzen und bringt etwa hängen gebliebene Chloroformtröpfchen durch Drehen, Klopfen etc. des Apparates ebenfalls zum Sinken, stellt denselben wieder in das Kühlgefäfs, läfst 15 Minuten stehen u. liest die Chloroformschicht ab. Bei Verwendung eines neuen Chlf. ist zur Festsetzung der Steighöhenbasis eine Ausschüttelung des Normalalkoh. vorzunehmen, d. h. eines bei 15° genau auf 30 Volumproz. verd. möglichst reinen Sprits (Weinsprit); auch bei jeder Versuchsreihe ist eine solche Ausschüttelung des Normalalkohols auszuführen, um kleinere Temperaturfehler zu eliminieren. (Schlufs folgt.) (SchwW. **29.** 1—3.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

Alex Veith u. **Const. Schestopal**, *Die Erdölabfälle und ihre Verwertung für die Sodaerzeugung.* Während die dünnflüssige Abfallsäure von der Leuchtölbereitung zur Erzeugung von Metallsalzen, künstlichem Dünger u. a. verwendet wird, ist die Verwertung der zähflüssigen, sauren Abfälle der Schmierölreinigung eine sehr schwierige. Die Vff. sind mit Verss. beschäftigt, die Säure mit den alkalischen Reinigungslaugen zu neutralisieren u. das Gemisch nach Zusatz von Calciumcarbonat auf Soda zu verarbeiten. Die in beiden Fll. enthaltenen grofsen Mengen organischer Stoffe geben einen billigen u. zweckmäfsigen Ersatz für die bei dem LE BLANC-Prozesse zugesetzte Kohle, u. weil die Rohmaterialien im zähflüssigen Zustande gemischt werden, ist die Mischung eine viel vollkommenere. Verss. in kleinem Mafsstabe ergaben eine gute Ausbeute an Soda, Abwesenheit von Cyanverbb. u. ein lockeres, blasiges Aussehen der Schmelzmasse, wodurch ein leichteres Auslaugen ermöglicht wird. Verss. im gröfseren Mafsstabe sind im Gange u. bei dem billigen Preise aller Rohmaterialien aussichtsvoll. (D. **279.** 21—22.) BODLÄNDER.

Gilbert Redgrave, *Über Hochofenschlacken und deren Verwertung.* Hochofenschlacken finden als Pflastermaterial Verwendung, indem man die Schlacke zu Blöcken formt, die mit Kerben versehen sind; dadurch wird die Glätte beseitigt. Die Hauptverwendung für Schlacke wird in Zukunft wahrscheinlich die Darst. von Schlackenwolle sein; die letztere ist unverbrennlich u. ein schlechter Wärmeleiter; ist das Wärmeleitungsvermögen für Schlackenwolle 1, so ist es für Baumwolle 1,22, für Schafwolle 1,36, für Infusorienerde 1,36, für Kohle 1,40, für Sägespäne 1,63. Auch dadurch gewährt die Schlackenwolle Schutz vor dem Umsichgreifen von Feuer, dafs sie grofse Mengen W. aufzusaugen vermag. Auch antiseptische Eigenschaften werden der Schlackenwolle nachgerühmt. In der Diskussion hebt LOWTHIAN BELL hervor, dafs er als Landwirt mit Thomasschlacke keine guten Düngungserfolge gehabt habe. PERCY GILCHRIST meint, dafs die basische Schlacke zwar für manche, aber nicht für alle Böden als Dünger geeignet sei, namentlich nicht für kalkreiche. Von anderen wurde die Verwendung der Schlacke als Baumaterial u. zur Bereitung von Cement hervorgehoben u. betont, dafs der gröfste Übelstand in der Verwendung von Schlacken der Schwefelgehalt sei, der allmählich sich in H_2S verwandele. (Society of Arts; D. **279.** 22—23.) BODLÄNDER.

C. Reinhardt, *Apparate zur gasanalytischen Kontrolle der Cowperwinderhitzer.* Behufs Kontrolle der Cowperapparate beschränkt man sich in der Praxis meist darauf, die Windtemperatur in den Düsenröhren der Hohöfen mittels SIEMENS'scher Pyrometer zu messen. Vf. macht darauf aufmerksam, dafs über die Ausnutzung der Hohofengase nur die Gasanalyse Rechenschaft liefert, u. beschreibt handliche Appa-

rate zur Aspiration der Gasproben aus dem Abzugsrohre der Cowperapparate und zur Überführung der Gase in die BUNTE'sche Bürette. Die Aspiration der zu untersuchenden Gasprobe geschieht so, dafs dieselbe mit W. nicht in Berührung kommt u. deshalb noch alle CO_2 enthält. Sowohl beim Aspirations- wie auch beim Überführungsapparate ruht der Gaskolben in einem Träger, welcher mit dem Stativ des betr. Apparates fest verbunden ist. Vf. warnt davor, bei Überführung der Gasprobe in die Bürette den Inhalt der letzteren zur Erzeugung des Vakuums mit dem Munde, resp. der Zunge zu entleeren, wie es BUNTE angiebt; man nehme dazu eine Kautschuk- oder Wasserluftpumpe, oder verzichte auf die BUNTE'sche Bürette u. arbeite mit dem ORSAT-FISCHER'schen Apparate. Bei sehr veränderlichem Wasserdrucke ersetze man die Wasserluftpumpe durch eine Kautschukpumpe nach CL. WINKLER. CO_2 wird durch Absorption mit KOH-Lsg. bestimmt, O absorbiert man mit alk. Pyrogallussäure, CO bestimmt man mittels Cu_2Cl_2 in salzsaurer Lsg. (St. **11**. 46—48. Redenhütte b. Zabrze O/S.) HEFELMANN.

W. Stahl, *Zum Kupferextraktionsverfahren von Hunt-Douglas und Hauch.* Zur Extraktion von Kupfer aus CuO- u. $CuCO_3$-haltigen Erzen bedient man sich der Auslaugung mit einer Lsg. von Eisenchlorür u. Kochsalz. Das Eisenchlorür setzt sich dabei mit dem Kupferoxyd oder dem Carbonat nach den Gleichungen um:

$$3CuO + 2FeCl_2 = CuCl_2 + Cu_2Cl_2 + Fe_2O_3 \quad \text{und:}$$
$$3CuCO_3 + 2FeCl_2 = CuCl_2 + Cu_2Cl_2 + Fe_2O_3 + 3CO_2.$$

Das Verfahren liefs sich zur Verarbeitung armer Siegener Kupfererze nicht verwenden; weil von den im tot gerösteten Erze enthaltenen 5,88% Cu $2^1/_2$—5% Cu in den Extraktionsrückständen verblieben. Die Ursache davon liegt teils in der schlammförmigen Erzbeschaffenheit, die zusammen mit dem während des Prozesses ausgeschiedenen Eisenhydroxyd den Verlauf der Prozesse u. die Filtration sehr hinderte, teils aber auch in einer Rk., die zwischen Manganchlorür (die Erze enthielten 6% Mn) u. Kupferoxyd verlaufend bei einem gewissen Gleichgewichtszustande ihr Ende erreicht. (BHZ. **50**. 13—15. Niederfischbach.) BODLÄNDER.

F. G. Wiechmann, *Notiz über einen roten, in einer Raffinoselösung entstandenen Niederschlag.* Zur Darst. von Raffinose wurde ein Nachprodukt deutschen Ursprunges aus einer Fabrik, die nach dem Strontianitverfahren arbeitet, verwandt. Der durch Ausziehen des Zuckers mit Methylalkohol, Versetzen mit Äthylalkohol, Filtrieren u. Eindampfen erhaltene Sirup wurde in drei Teile geteilt, von denen der erste nach der SCHEIBLER'schen Methode auf Raffinose verarbeitet wurde; der zweite wurde mit Bleiessig u. A. versetzt, der Nd. mit H_2S entbleit u. das Filtrat von PbS mit A. versetzt u. stehen gelassen. Beide Teile gaben Krystallisationen von Raffinose ohne auffällige Erscheinungen; in einem dritten Teile aber, bei dem die nach dem Entbleien des Niederschlages erhaltene Lsg. mit Blutkohle entfärbt wurde, bildeten sich rote Ndd. von der Farbe des Siegellackes. Diese Ndd. traten auch in den Lsgg. wieder auf, die durch Filtration von den erst gebildeten befreit wurden. Unter dem Mihroskop erwies sich der Nd. als aus roten Stäbchen bestehend, die an A. die rote Farbe nicht abgaben. Aus diesem Grunde u. weil die Stäbchen verschiedene Formen hatten u. sich nicht, wie sonst chromogene Bakterien, an der Oberfläche der Fl. bildeten, sondern an den Wänden u. dem Boden der Gefäfse, glaubt Vf. nicht, dafs Mikroorganismen vorliegen. Die naheliegende Annahme, dafs etwa Hämatin aus der Blutkohle aufgenommen sei, wurde durch die Rk. mit Essigsäure u. Ä. oder durch die spektroskopische Unters. nicht bestätigt. Eine Elementaranalyse der Substanz konnte ihrer geringen Menge wegen nicht vorgenommen werden, und so läfst Vf. die Frage nach der Natur der roten Substanz unentschieden. (Sch. **12**. Nr. 1; ChN. **63**. 5—7.) BODLÄNDER.

Patente.

E. Augé, Montpellier, Frankreich, *Darstellung von Natronalaun.* Zu einer Lösung von Aluminiumsulfat, welche bei einer Temperatur von 50 bis 60° eine Dichte von 1,30 bis 1,31 besitzt, entsprechend einem Gehalt von 675 g Aluminiumsulfat pro Liter, fügt man in kleinen Stückchen Natriumsulfat hinzu, bis die erhaltene Lösung bei 50 bis 60° eine Dichte von 1,35 besitzt, entsprechend einem Natriumsulfat-Zusatz von 146 g pro Liter. Beim allmählichen Abkühlen der Lösung soll in den Krystallisationsbottichen eine reiche Ausbeute des sonst schwer krystallisierenden Natronalauns erhalten werden. Zu der Mutterlauge wird von neuem Aluminiumsulfatlösung und festes Sulfat hinzugefügt, bis dieselbe wieder eine Dichte von 1,35 bei 50 bis 60° besitzt, worauf sie wieder der Krystallisation überlassen wird. — Vgl. EP. **90**. II. 495. (Pbl. **11**. 120. DRP. 50 323. 2/8. 89.)

E. Augé, Montpellier. Frankreich. *Neuerung an dem durch Patent Nr. 50 323 geschützten Verfahren zur Darstellung von Natronalaun.* Bei dem Verfahren des Hauptpatentes hat sich folgender Übelstand herausgestellt: Der bei 0° C. krystallisierende Alaun enthält einen großen Überschuß von Natriumsulfat, infolge dessen der Thonerdegehalt von den geforderten 11,20% auf 7% sinken kann. Außerdem verwittert der erhaltene Alaun sehr stark u. zerfällt nach wenigen Tagen in Staub. Um diesen Übelstand zu vermeiden, ist es nur nötig, die Temperatur im Krystallisationsraume über 10° C. zu erhalten. Zugleich muß dieselbe unter 25° C. bleiben, weil bei 28° C. schon gar keine Krystallisation mehr oder wenigstens eine industriell nicht verwertbare stattfindet. 15° sind eine gute Arbeitswärme, bei welcher ein Alaun entsteht, der, mit gleich warmem W. gewaschen, sich Monate lang mit einem Gehalte von 11,20% Thonerde hält, ohne zu verwittern. Vorteilhaft ist es, einen kleinen Überschuß Aluminiumsulfat in die Lsg. zu bringen.

Um eisenfreien Alaun zu erhalten, muß man Natronsulfat verwenden, dessen Eisen durch Soda, Kalk etc. gefällt ist. Das Sulfat kann durch das Disulfat und selbst durch das Chlorid ersetzt werden, jedoch ist die Anwendung des neutralen, wasserfreien oder wss. Sulfates vorzuziehen. (Pbl. **11**. 720. DRP. 52 836. 22/1. 90. — Zus.-Pat. zu Nr. 50 323. 2/8. 89. S. vorst.)

E. Augé, Montpellier, Frankreich. *Darstellung von Natronalaun.* Ist identisch mit EP. 16 711. — C. **90**. II. 495. (Pbl. **11**. 774. DRP. 53 570. 26/10. 89.)

Salzbergwerk Neu-Staßfurt, Löderburg b. Staßfurt, *Darstellung von Magnesiahydrat aus gebrannter Magnesia.* Um die Hydratisierung der gebrannten Magnesia zu erleichtern, wird dieselbe in geschlossenen Gefäßen mittels Wassers oder Wasserdampfs bei Temperaturen über 105°, am vorteilhaftesten bei ca. 150° C. bewirkt. (Pbl. **11**. 774. DRP. 53 574. 9/3. 90.)

H. R. Gregory u. **G. Mac Donald**, London. *Darstellung von magnetischem Eisenoxyd.* Gut zerkleinertes Eisenerz (z. B. Hämatit) wird in eine Retorte gebracht, u. diese wird mittels Heizgases eines Gasentwicklers von außen bis zur Kirschrotglut erhitzt, worauf ein in hohem Grade kohlenstoffhaltiges Gas, z. B. Generatorgas, in das Innere der Retorte eingelassen u. ungefähr 4—5 Stdn. durch, bezw. über das Erz geführt wird, bis dasselbe genügend desoxydiert ist. Hierbei ist es vorteilhaft, den Inhalt der Retorte von Zeit zu Zeit umzurühren oder die Retorte selbst zu drehen. Das so erhaltene „magnetische Eisenoxyd“ soll als Filtermaterial Verwendung finden. (Pbl. **11**. 897. DRP. 53 747. 23/10. 89.)

Salzbergwerk Neu-Staßfurt, Loederburg bei Staßfurt. *Anreicherung der zur Regeneration des Braunsteins verwendeten Manganchlorürlösung an Chlorcalcium.* Um für den Weldon-Prozeß eine an Chlorcalcium genügend starke Manganchlorürlauge zu erhalten, wird nach dem neuen Verfahren zur Chlorentwickelung mittels regenerierten Braunsteins eine salzsäurehaltige Chlorcalciumlösung verwendet, welche dadurch erhalten wird, daß die von der Braunsteinregeneration herrührende Chlorcalciumlösung zur Kondensation gasförmiger Salzsäure benutzt wird. Auf diese Weise wird eine schädliche Verdünnung der Manganchlorürlösung, wie sie bisher durch den Zusatz von Chlorcalciumlösung bedingt wurde, vermieden. (Pbl. **11**. 898. DRP. 53 756. 9/3. 90.)

J. B. Hannay, Cove Castle, Loch Long, Schottland, *Apparat zur Fabrikation von Bleisulfat.* Das Erz wird event. unter fortwährender Zuführung von Schwefel in einem Gasgenerator vergast. Das Erz wird mit dem Koks, mit welchem der Vergasungsofen gefeuert wird, schichtenweise aufgegeben, die Generatorgase entweichen mit den aus dem Erz entwickelten Gasen in eine Verbrennungskammer, welcher Luft zugeführt wird. In dieser Kammer verbrennen die brennbaren Gase, und es bildet sich zugleich schwefelsaures Bleioxyd. Aus der Verbrennungskammer gehen die Gase mit dem schwefelsauren Bleioxydrauch durch einen vertikalen Kanal, in welchem sich ein Teil des schwefelsauren Bleioxyds niederschlägt, zu einem Kondensator, in welchem durch einen Dampfinjektor die Gase u. der Rauch gezwungen wurden, durch W. zu strömen. In dem W. wird der gröſste Teil des schwefelsauren Bleioxyds abgesetzt. Die Mischung von schwefelsaurem Bleioxyd u. W. wird aus dem Kondensator abgeleitet oder herausgepumpt und längere Zeit mit W. gewaschen, dann getrocknet und ist dann zum Gebrauch fertig. (Pbl. **11.** 748. DRP. 53 093. 23/5. 89.)

C. Höpfner, Gieſsen. *Elektrolytische Gewinnung von Kupfer aus Lösungen unter Benutzung zweier getrennter Ströme von möglichst eisenfreien, kupferchlorürhaltigen Halogensalzlaugen.* Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daſs gleichzeitig zwei Ströme von möglichst eisenfreiem Kupferchlorür, gelöst in Halogensalzlaugen (Kochsalz etc.) an den Elektroden vorbeigeführt werden — der eine an den Anoden, der andere an den Kathoden — so daſs an den Kathoden Kupfer und etwa vorhandenes Silber ausgefällt wird, während an den elektrolytisch unlöslichen Anoden eine zum Auslaugen von Erzen u. Hüttenprodukten geeignete Kupferchloridlösung gewonnen wird. Diese wird beim Auslaugen von Schwefelkupfererzen wieder zu Kupferchlorür reduziert, so daſs der ursprüngliche Elektrolyt wieder hergestellt ist. (Pbl. **11.** 907. DRP. 53 782. 2/3. 88.)

A. Martignier, Montpellier, Frankreich. *Darstellung von Weinstein aus Rückständen der Weinbereitung.* Die Rückstände der Weinbereitung (Geläger), welche neben weinsaurem Kali auch weinsauren Kalk enthalten, werden in pulverisiertem Zustande mit einer gesättigten Lsg. von Kalium- oder Natriumsulfat oder einem Gemenge beider (kalt, warm oder unter Druck) behandelt u. der Rückstand (Calciumsulfat u. unlösliche Bestandteile der Geläger) von der Flüssigkeit, welche neutrales weinsaures Kali, bezw. Natron u. überschüssiges Kalium-, bezw. Natriumsulfat enthält, getrennt. Die letztere wird mit Tierkohle entfärbt und aus derselben doppeltweinsaures Kali durch Schwefelsäure, bezw. Kaliumsulfat ausgefällt. (Pbl. **11.** 728. DRP. 53 407. 17/12. 89.)

F. Erban u. L. Specht, Marienthal, Nieder-Österreich, *Färben und Drucken mittels alkalischer Lösungen des Alizarins und ähnlicher Farbstoffe.* Das Gewebe wird zuerst mit der alk. Lsg. des Alizarins (oder Purpurins, Cöruleïns, Alizarinschwarz, Gallocyamin, Galleïn, Anthracenbraun, Alizaringelb, Alizarinorange, Alizaringrau) und hierauf mit der Beize imprägniert, bezw. mit verdickten Beizen bedruckt oder aber zuerst mit Beize imprägniert und dann bedruckt und schlieſslich zur Entwickelung des Farblackes gedämpft. Bisher war das Alizarin beim Färben in der Farbflotte nicht gelöst, sondern nur fein suspendiert enthalten, und die Ausfärbung ging daher nur langsam und unter Benutzung mehrerer Vorbereitungsmaschinen u. teurer Fixationsmittel, wie phosphorsaures Natron oder Wasserglas, von statten, während das neue Verfahren diese Hilfsmittel entbehrlich machen soll. (Pbl. **11.** 918. DRP. 54 057. 4/2. 90.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. *Darstellung eines roten basischen Naphtalinfarbstoffes u. dessen Sulfosäuren.* Während nach dem Verfahren des Hauptpatentes die drei verschiedenen Sulfosäuren des Farbstoffes durch direkte Sulfonierung desselben erhalten werden, wird hier die Sulfogruppe in der Weise eingeführt, daſs man zum Aufbau des Farbstoffmoleküls bereits Sulfosäuren der Farbstoffkomponenten benutzt. So wird eine Monosulfosäure dadurch hergestellt, daſs man, an Stelle des Amidonaphtochinonimids, dessen aus dem Naphtolgelb S darstellbare Sulfosäure mit Anilin u. salzsaurem Anilin verschmilzt. Aus dieser lassen sich dann (nach dem Verfahren des Anspruches 3 u. 4 des Hauptpatentes) anderweitige Sulfosäuren durch direkte Sulfonierung darstellen. (Pbl. **11.** 664. DRP. 52 922. 27/10. 89.)

Schluſs der Redaktion: den 20. Jan. 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band I. **No. 7.** **11. Februar.**

Apparate.

H. Schulz, *Ein Apparat zur fraktionierten Destillation im Vakuum.* Wie der Apparat von H. WISLICENUS (**91.** I. 1) eine Vereinfachung des Apparates von BRÜHL (**89.** I. 309). Die Glocke *A* ist um den Zapfen *a* drehbar u. durch die mittels starkem Gummischlauch aufgesetzte BIRNE *B* geschlossen, bezw. mit dem Kühler *k* durch den Tubus *c* und mit der Luftpumpe durch den Ansatz *d* in Verb. Dieses Ansatzrohr *d* geht, wie aus Fig. 27 ersichtlich, in die Birne herein und später nach aufsen, um den Abflufs durch *e* nicht zu stören. Die Birne läfst sich auch auf kupfernen Vakuumblasen etc. anbringen. (B. **23**. 3568—70. 12/1. [29/11. 90.] Ziegelhausen b. Heidelberg. Fabrik von W. PAPE & Co.) WAGNER.

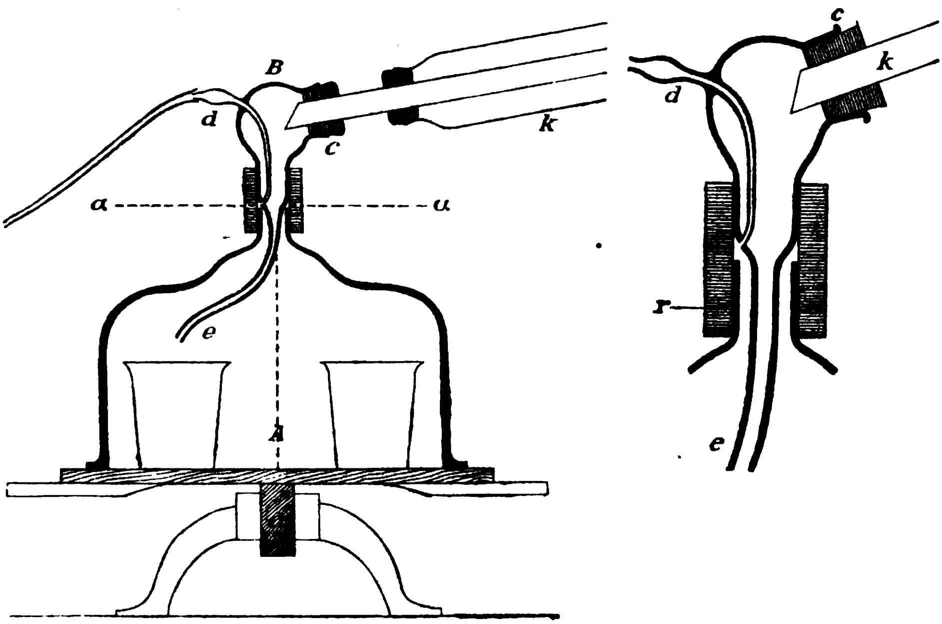


Fig. 27.

Alexander Kalecsinszky, *Abzugskapelle.* Der Vf. beschreibt eine neue Form des Abzugs, welche unter anderen den Vorzug hat, dafs die zur Ventilation nötige Luft nicht durch die vordere Öffnung eintritt, wodurch der Luftzug in der Umgebung vermieden wird.

An die Wand des Rauchfanges ist ein gröfserer Kasten befestigt, der mit einer hinaufschiebbaren Glasthüre geschlossen werden kann, das Gleichgewicht der Thüre liegt in *EE*. Der einer Tischhöhe entsprechende untere Boden *A* ist mit dünnen Keramitplatten ausgelegt, oben ist ein Dach von dickerem Blech angebracht, die

Wände mit Cementmörtel überzogen und die ganze Vorrichtung mit einer bleifreien Ölfarbe mehrmals angestrichen. Zum Rauchfange führen vier gröfsere, länglich viereckige Kanäle *C* (zwei oben und zwei unten), die einzeln gänzlich oder auch nur teilweise verschliefsbar sind. Im Rauchfange brennt eine Gasflamme und aufserdem noch eine in der Kapelle, die letztere dient besonders zu Beleuchtungszwecken. Der untere Teil der Kapelle, wo der Luftkanal *B* endet, bildet einen ganz geschlossenen Kasten. Die Öffnung dieses Kanals kann ebenfalls abgesperrt werden. An der Tischplatte der Kapelle vor den Keramitplatten und hinter der Glasthür führt der ganzen Länge nach ein schmaler Kanal *AA*, dieser Kanal kann mittels einer regulierbaren Vorrichtung *aa* teilweise oder auch gänzlich abgeschlossen werden.

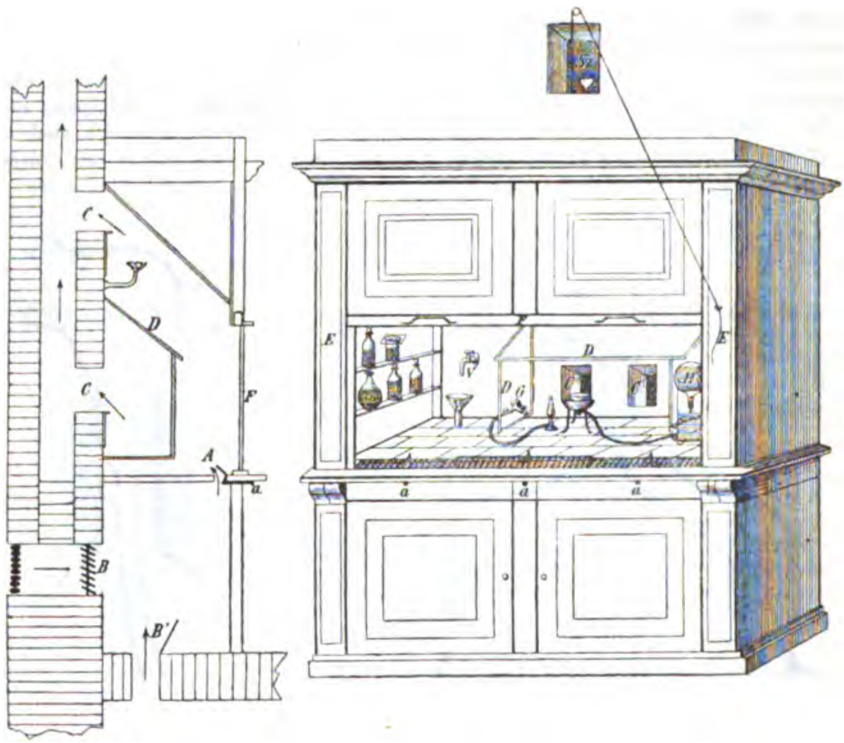


Fig. 28.

Wenn man die Kapelle benutzen will, so zündet man die eine Gasflamme an, öffnet die Luftventile *A* u. *B*, und die Luft strömt in der Richtung der Pfeile schnell gegen den Rauchfang, auch dann noch, wenn die Glasthür ganz herabgelassen ist. Den Luftkanal *B* leitet Vf. der lokalen Verhältnisse wegen unmittelbar von der Gasse herein, es ist aber immerhin vorteilhafter, wenn die wärmere und staubfreie Luft aus einem heizbaren Lokal oder aus Kellerlokalitäten *B'* geleitet wird. Trotzdem aber funktioniert die Kapelle sowohl in kalter, als auch warmer Zeit sehr gut.

In der Kapelle oberhalb der zwei unteren Rauchfangöffnungen *CC* benutzt Vf. seit Jahren sehr vorteilhaft eine Schutzvorrichtung; eine kleine Kapelle *DD* in der Kapelle. Dies sind nämlich Fenster, deren eines auf- u. abwärts, die anderen zwei rechts und links verschiebbar sind. Diese Fenster dienen dazu, um die Luftrichtung

besser regeln, u. um die abzudampfende Fl. vor dem allenfalls herabfallenden Staub schützen zu können. Diese Einrichtung der Kapelle, nämlich, dafs die zur Entstehung des Luftzuges erforderliche Luft von draufsen benutzt wird und nicht jene aus dem Laboratorium, die von verschiedenen Gasen, Dämpfen und Verbrennungsprodd. infiziert ist, kann in vielen Fällen sehr vorteilhaft sein, nachdem die zu erhitzenden Körper oder abzudampfenden Fll. mit der infizierten Luft nicht in Berührung kommen und deshalb rein bleiben. In manchen Fällen ist es wünschenswert, dafs auch die Verbrennungsprodd. der heizenden Gasflamme von der Verdampfungsfläche entfernt werden; in diesem Falle mauert man das Wasserbad und die Gasflamme mit einigen Ziegeln so vor den Rauchfangkanal ein, dafs die Verbrennungsprodd. direkt in den Rauchfang gelangen.

Die Kapelle ist aufserdem versehen mit Wasserleitung und mit genügenden Gashähnen, an beiden Seiten mit Stellagen zur Aufbewahrung von Reagenzien, Gasentwicklungsapparaten und anderen Gefäfsen. Die Kapelle kann auch ganz abgesperrt werden. (Mitt. a. d. chem. Labor. d. königl. ungar. geolog. Anst. [3.] 156—57. — Sep. d. Vf.) Arendt.

Alexander Kalecsinszky, *Glasapparat zur Bereitung von destilliertem Wasser.* Eine Retorte mit Tubus *A* (Fig. 29) ist mit dem Kühlrohre *V* verbunden, das mit einem weiteren Glasgefäfse umgeben ist, durch welches das kalte W. permanent durchfliefst. Die Retorte *A* ist bis zur Hälfte mit W. gefüllt, durch den Tubus führt eine Glasröhre, die mit dem W. des Kühlgefäfses in Verb. steht. Wenn wir durch die Röhre *B* die Luft ausziehen und die Röhre mit W. anfüllen, so wird dem Gesetze der kommunizierenden Röhren nach das W. in der Retorte so hoch stehen wie im Kühlgefäfse. Wenn man das W. in der Retorte erwärmt, kondensieren sich dessen Dämpfe im Kühlgefäfse und fliefsen in das Gefäfs *C*; in dem Mafse, wie in der Retorte das W. zu schwinden beginnt, fliefst durch die Kommunikationsröhre aus dem Kühler die entsprechende Menge von dem oberen erwärmten W. von selbst nach, somit kann man den ganzen Apparat sich selbst überlassen, nur soll man zeitweise nachsehen, ob nicht etwa in die Kommunikationsröhre Luft eingedrungen ist, denn diese mufs entfernt werden. Dies geschieht aber sehr selten, da die Enden der Röhren hinaufgebogen sind. Die Retorte ist oben gegen die Wärmeableitung geschützt, z. B. mit einer in der Mitte durchlöcherten Porzellanschale, aufserdem ist es zweckmäfsig, an die Spiralkühlröhre dort, wo die Dämpfe mit dem Kühlwasser in Berührung kommen, ein Drahtgewebe oder eine dünne Metallplatte zu befestigen, damit die Wärmeleitung befördert werde, wodurch das Bersten der Röhre an dieser Stelle verhindert wird.

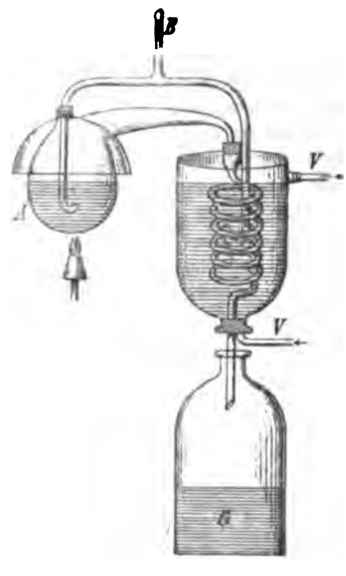


Fig. 29.

Das destillierte W. bewahrt Vf. im Laboratorium in einem gröfseren tubusartigen, mit einem Glashahn versehenen Gefäfse auf. In die obere Öffnung des Gefäfses giebt er eine mit einem Kautschukpfropf versehene und mit Baumwolle gefüllte Kugel und

bedeckt dieselbe mit einem Glascylinder, damit kein Staub hineinfalle. (Mitt. a. d. chem. Lab. d. königl. ungar. geolog. Anst. [3.] 158—59. — Sep. v. Vf.) Arendt.

Alexander Kalecsinszky, *Abdampfen leicht entzündlicher Flüssigkeiten.* Bei chemischen Unterss. kommt es häufig vor, daſs gröſsere Mengen leicht flüchtiger Fll. abgedampft werden müssen, z. B.: Alkohol, Benzin, Äther etc. Einige verdampfen schon bei Zimmertemperatur hinlänglich schnell; manche hingegen muſs man erhitzen, um schneller zum Ziele gelangen zu können. Da die Flamme die Operation gefährlich macht, so ist es besser, das Gefäſs mit der abzudampfenden Fl. in ein entsprechend warmes Wasserbad zu stellen und das W. zeitweise zu erneuern. Mit freier Flamme kann man nur in jenem Falle gefahrlos abdampfen, wenn die entzündlichen Dämpfe rasch abgeführt werden, hierdurch wird die Verdampfung auch beschleunigt. In solchem Falle bringt Vf. über der Abdampfschale die in Fig. 30 ersichtliche Vorrichtung an. Ein abgesprengter Retortenteil oder Trichter *A* wird mit einem Liebigkühler *H* verbunden, dieser mit einer Flasche *g*, in welcher sich die kondensierten Dämpfe ansammeln können und letztere mit der Luftpumpe *p*. Wird nun Luft durch obige Teile gesaugt, so gelangen die aufsteigenden Dämpfe bis zum Kühler, wo sie kondensieren u. dann in der Flasche sich ansammeln; auf diese Art erhält man den gröſsten Teil der verdampften Fl. zurück. Diese Vorrichtung kann man in Anwendung bringen, so oft man schnell abdampfen will. (Mitt. a. d. chem. Labor. d. königl. ungar. geolog. Anstalt. [3.] 168. — Sep. v. Vf.) Arendt.

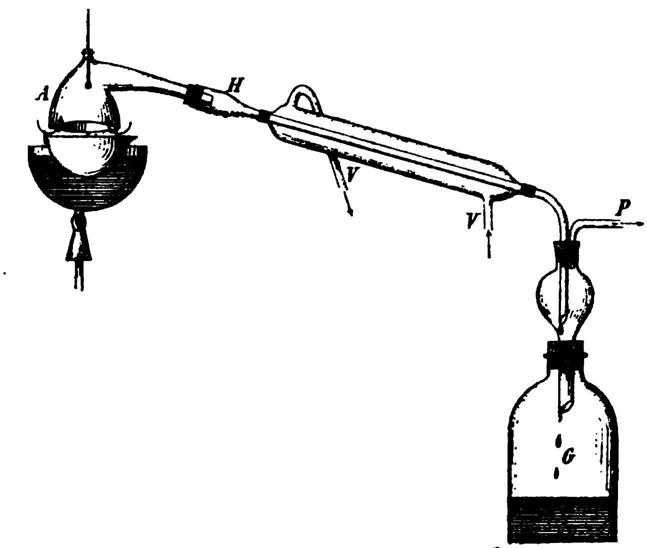


Fig. 30.

Alexander Kalecsinszky, *Verfahren zur schnellen Reagenzienbereitung.* Zur Darst. von gleichkonzentrierten Fll. (nicht Normallsgg.) kann man sich vorteilhaft solcher Glaskügelchen bedienen, deren spez. Gewicht dem der darzustellenden Lsg. entsprechend ist; d. h. die Kügelchen müssen in der erwähnten Fl. schwimmen. Den Reagenzien von verschiedener Verd. entsprechende Kügelchen, wie sie Fig. 31 in natürlicher Gröſse zeigt, verfertigt man sich so, daſs man in die geblasenen Kügelchen, welche auf der Lsg. von gewünschter Konzentration schwimmen, so lange durch ein Kapillarrohr W. oder eine andere Fl. (Quecksilber) einträgt, bis sie beinahe einsinken; hierauf werden sie zugeschmolzen. Ist man im Besitze solcher Kügelchen, so kann man sich immer schnell eine Lsg. von bestimmter Konzentration machen, ohne das spez. Gewicht der zu verdünnenden Lsg. zu kennen; denn es ist weiter nichts zu thun, als in das Gefäſs, in welchem destilliertes W. und das Kügelchen sich befindet, unter fortwährendem Umrühren so lange von der konz. Fl. zuzusetzen,

bis das Kügelchen schwimmt oder untersinkt, je nachdem die verd. Fl. schwerer oder leichter ist, als das W. Sollte beim Anfertigen dieser Fl. Wärme entwickelt werden, so ist dies nicht zu vernachlässigen, und man mufs nach dem Erkalten so lange von der konz. Lsg. oder W. zugeben, bis das Kügelchen wieder schwimmt.

Diese Glaskügelchen kann man bei *Vorlesungsversuchen* ebenfalls sehr gut anwenden zum Nachweis verschieden dichter Fll., z. B. um Diffusionsgeschwindigkeiten verschiedener Lsgg. nachzuweisen. (Mitt. a. d. chem. Lab. d. königl. ungar. geolog. Anst. [3.] 169. — Sep. v. Vf.) Arendt.



Fig. 31.

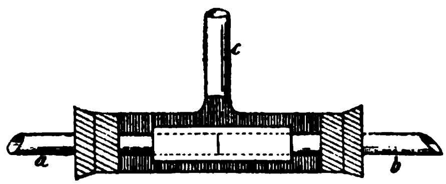


Fig. 32.

Alexander Kalecsinszky, *Luftdichte Verbindungen.* Will man aus einem Gefäfs mittels der Quecksilberluftpumpe die Luft ganz auspumpen, d. h. ein Vakuum erzeugen, so kann man beide auf verschiedene Art u. Weise verbinden. Das sicherste ist, wenn man das zu evakuierende Gefäfs an die Luftpumpe anschmilzt oder mit einem Glasschliff verbindet. In manchen Fällen ist weder das erstere, noch das zweite anwendbar. In solchem Falle pflegt Vf. das Verbinden folgendermafsen herzustellen (siehe Fig. 32): Die zwei sich berührenden Glasrohrenden, welche annähernd gleichen Durchmesser besitzen, verbindet man mit einem Stück starken schwarzen Kautschukrohres so, dafs Glas an Glas zu stehen kommt. Noch besser ist es, wenn das eine Rohrende konisch ausgezogen ist, so dafs ein Rohr in das andere gesteckt werden kann. Vor Herstellung dieser Verb. befestigt man auf *a* ein T-Rohr mit einem Kork, den zweiten Kork auf *b*. Nun befestigt man das T-Stück über die Kautsckukverb. und füllt es durch das Rohr *c* mit Quecksilber, bis dieses das enge Röhrchen erreicht. Nach dem Gebrauch giefst man durch Umdrehen des T-Rohres das Quecksilber aus, und man kann die Verb. auseinander nehmen. (Mitt. a. d. chem. Lab. d. königl. nngar. geol. Anst. [3.] 169—70. — Sep. v. Vf.) Arendt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

L. C. Levoir, *Reibung von Gasen in Röhren.* Um den grofsen Einflufs der Reibung der Gase in Röhren u. seine Bedeutung für Schornsteinanlagen, Gasleitungen, Windkanäle etc. zu zeigen, schraubt man einen Bunsenbrenner so niedrig, dafs die Flamme durchschlägt; ein kleines Stück Glasrohr in die Eintrittsöffnungen für die Luft gebracht, vermindert durch die hervorgerufene Reibung den Luftzutritt u. verhindert das Durchschlagen. (ChN. **63**. 3.) Bodländer.

G. J. Burch u. **V. H. Veley**, *Die Veränderungen der elektromotorischen Kraft von Elementen, die aus verschiedenen Metallen, Platin und Salpetersäure bestehen.* Wird Kupfer, Silber, Wismut oder Quecksilber in gereinigte HNO_3 verschiedener Konzentration getaucht und mit Platin zu einem galvanischen Elemente kombiniert, so wächst die elektromotorische Kraft eines solchen Elementes beträchtlich, bis es einen konstanten u. meist maximalen Wert erreicht. Diese Steigerung wird von den Vff. der Bildung von salpetriger Säure durch die Zers. der HNO_3 zugeschrieben, und

der Endwert wird nur auf jene Säure zurückgeführt, der Anfangswert gröfstenteils auf die HNO_2, wiewohl er auch durch kleine Verunreinigungen mit salpetriger Säure beeinflufst wird. War vorher salpetrige Säure zur HNO_3 gefügt worden, so wird der Maximalwert der elektromotorischen Kraft sofort erreicht. Begünstigen die Versuchsbedingungen, nämliche hohe Temperatur, viele Unreinheiten u. grofse Konzentration der Salpetersäure die Bildung von salpetriger Säure und die Auflösung des Metalls, so ist die Steigerung der elektromotorischen Kraft eine rasche. Wird aber Harnstoff zu der Säure gefügt, durch welchen die salpetrige Säure im Augenblicke ihrer Entstehung zerstört wird, so ist die Steigerung der elektromotorischen Kraft des Elementes eine äufserst langsame. Durch diese Verss. finden die früheren Beobachtungen von VELEY (**89**. II. 287 und 639) über die Auflösung von Metallen in Säuren Bestätigung. (Royal Society; ChN. **63**. 2—3. Oxford.) BODLÄNDER.

Vivian B. Lewes, *Über gasförmige Leuchtstoffe.* Die von DAVY aufgestellte Ansicht, dafs das Leuchten der Flammen darauf beruht, dafs feste Teile, namentlich Kohlenstoff in ihnen ausgeschieden und durch die Verbrennungswärme zum Glühen gebracht werden, ist von FRANKLAND bekämpft worden, der annahm, dafs das Leuchten der Flammen bewirkt wird durch die Strahlung von glühenden dichten, aber durchsichtigen Kohlenwasserstoffen. Gegen FRANKLAND's Theorie sind von STEIN, NEUMANN, WARTHA u. a. zahlreiche Verss. angeführt worden, die die Anwesenheit fester Bestandteile in der Flamme beweisen, und auch der Vf. meint, dafs die Intensität des Lichtes der Flammen von Kerzen, Öl u. Gas hauptsächlich von der Erzeugung und Erhitzung fester Teile in der Flamme abhängt. Durch Verdichtung und Verdünnung des Mediums, in welchem die Flamme brennt, wird allerdings die Helligkeit der Flamme vergröfsert, bezw. verringert; dies hängt aber nicht von der Veränderung der Beweglichkeit der Sauerstoffatome ab, sondern davon, dafs die Dissociation der höheren Kohlenwasserstoffe in niedere und in Kohlenstoff durch Druck vermehrt wird. Der Einflufs des Druckes ist ein sehr bedeutender, indem eine Vermehrung des Druckes um einen Zoll Quecksilber die Leuchtkraft um 5% vermehrt.

Man hat bisher angenommen, dafs die Menge der leuchtenden Bestandteile eines Leuchtgases durch Absorption mittels rauchender H_2SO_4 oder durch Chlor oder Brom bestimmt werden könne. Das ist aber falsch, da die höheren Glieder der Paraffinreihe wie Äthan, Propan, Butan, die zur Leuchtkraft beitragen, durch rauchende H_2SO_4 nicht absorbiert werden. Deshalb ist auch die BUNSEN'sche Methode der Gasanalyse nach des Vf.'s Ansicht falsch, weil namentlich das Äthan nicht absorbiert wird, und weil bei der Explosion des Rückstandes die aus ihm entstandene CO_2 auf Methan umgerechnet wird, wodurch die Zahlen für den Wasserstoff u. den Stickstoff falsch ausfallen. Der Vf. schlägt deshalb einen anderen Weg der Analyse ein. Das über Quecksilber gesammelte Gas wird durch Kalilauge von CO_2, durch pyrogallussaures Kali von Sauerstoff befreit, u. deren Mengen werden aus der Volumverminderung berechnet. Durch kurze Behandlung des Gases mit Bromwasser wird das Äthylen absorbiert, nach Entfernung des Broms durch Kalilauge, rauchende H_2SO_4 oder rauchende HNO_3 das Bzl. und durch ammoniakalisches Kupferchlorür das CO. Die Absorption der höheren KW-stoffe. u. eines Teiles des Methans erfolgt durch Paraffinöl, welches frei von allen unter 100° sdd. Anteilen ist. Der Rückstand enthält nur noch Methan, Wasserstoff u. Stickstoff; man mischt mit Sauerstoff, explodiert, bestimmt die entstandene CO_2 u. berechnet aus ihr das Methan, dessen Menge zusammen mit dem in Paraffinöl absorbierten Gas den Gehalt an gesättigten KW-stoffen. der Paraffinreihe ergiebt. In einem besonderen Teile des Leuchtgases bestimmt man den Stickstoff durch Explosion mit Sauerstoff, Absorption der CO_2 durch Kali und des überschüssigen Sauerstoffs durch pyrogallussaures Kali. Der Wasserstoff wird aus der Differenz berechnet. Londoner Leuchtgas enthielt, nach dieser Methode untersucht: Wasserstoff 47,9%, von leuchtenden Bestandteilen Äthylen u. Homologe

ca. 3,5 %, Benzol 0,9 %, Methan u. Homologe 7,9 % durch Absorption in Paraffinöl, und 33,3 % durch Explosion, im ganzen also 45,6 % KW-stoffe., ferner 6,0 % CO, 0,0 % CO_2, 0,5 % O_2 u. 0,0 % N_2. Genau ist hierbei von den KW-stoffen. nur die Gesamtsumme bestimmt, die der einzelnen Unterabteilungen nur angenähert aber genügend für die Beurteilung. — Die Verdünnung der Flamme durch verschiedene Gase übt einen verschiedenen Einfluſs auf die Leuchtkraft; Wasserstoff, CO u. Methan verzögern durch ihre Ggw. die Zers. der KW-stoffe. und somit die Abscheidung von Kohlenstoff, CO_2, W., Stickstoff u. Luft kühlen auſserdem noch die Flamme, u. zwar CO_2 am meisten. Sauerstoff kann, zu Leuchtgas, das an KW-stoffen. reich ist, bis zu einem gewissen Gehalte zugesetzt, dessen Leuchtkraft erhöhen, weil es durch Steigerung der Temperatur u. Oxydation des Wasserstoffs der KW-stoffe. die Abspaltung und das Erglühen des Kohlenstoffs befördert, während die entsprechende Menge Luft durch den Stickstoffgehalt die Flamme verd. u. deshalb immer die Leuchtkraft herabsetzt. (Wird fortgesetzt.) (Cantor Lecture, Soc. of Arts; ChN. **63**. 3—5 u. 15—16.)

BODLÄNDER.

Richard Löwenherz, *Über die Molekularrefraktion Stickstoff enthaltender Substanzen.* Die Bestimmung der Brechungskoeffizienten geschah mit einem ABBE'schen Refraktometer neuerer Konstruktion, welches den Brechungsindex für die D-Linie direkt u. mittels der Trommelablesung auch die Dispersion lieferte; die Berechnung der Molekularrefraktionen geschah für die C-Linie mittels der LANDOLT'schen Werte nach der (n—1)-, für die D-Linie mittels der von CONRADY (**89**. I. 662) neu berechneten Werte nach der $\frac{n^2-1}{n^2+2}$-Formel. Brechungsindex wie spez. Gewicht wurden bei 20° bestimmt.

Von Aminen wurden untersucht Diäthylamin, Dipropylamin, Diisobutylamin, Diisoamylamin, u. ergaben sich aus ihnen für die durchschnittlichen Werte der Atomrefraktion des Stickstoffes 2,781 nach der neuen u. 5,67 nach der alten Formel. Die Nitrate des Äthyls, Propyls, Butyls u. Amyls lieferten für NO_3 den durchschnittlichen Wert 9,07, resp. 15,15; aus Nitromethan u. Nitroäthan berechnet sich für NO_2 6,76, resp. 11,34, aus den Nitriten des Propyls, Butyls, Amyls 7,41, resp. 12,05. In den untersuchten Nitrosoverbb. Dimethylnitrosamin u. Diäthylnitrosamin ergiebt sich für die N_2O-Gruppe das Refraktionsäquivalent zu 7,89, resp. 13,98; es scheint demnach dem doppelt an Stickstoff gebundenen Sauerstoffe derselbe Wert zuzukommen wie dem doppelt an Kohlenstoff gebundenen, u. der an Sauerstoff einfach oder doppelt gebundene dreiwertige oder fünfwertige Stickstoff dieselbe Atomrefraktion wie bei den Aminen zu besitzen.

Aus der Gesamtheit der vorliegenden Beobachtungen berechnet Vf. schlieſslich die Atomrefraktion des Stickstoffes zu 2,870 nach der neuen Formel (BRÜHL hatte 2,900 gefunden) u. zu 5,43 nach der alten Formel. (ZP. **6**. 552—63. 31/12. [Nov. 90.] Berlin.)

NERNST.

T. Sterry Hunt, *Der Koeffizient der Mineralkondensation in der Chemie.* Zu dem früheren Referat über diese Abhandlung (**91**. I. 124) ist noch ergänzend nachzutragen, daſs Vf. bei Anwendung seines Gesetzes der Volume die „bei gewöhnlichem Druck" in einem Volum flüssiger und fester Verbb. enthaltene Anzahl von „mineralischen Molekülen" gleichsetzt der im gleichen Volum Wasserstoff von 0° u. 760 mm Druck enthaltenen Anzahl Gasmoleküle. (AmCh. **12**. November 1890; ChN. **62**. 302—6 u. 317—19.)

BODLÄNDER.

Oskar Liebreich, *Dritte Abhandlung über den toten Raum bei chemischen Reaktionen.* In den früheren Abhandlungen (**87**. 108 u. **89**. I. 775) war gezeigt worden, daſs die physikalische Beschaffenheit der die Fl. begrenzenden Wand, und die freie Oberfläche von entscheidendem Einfluſs auf die Bildung des toten Raumes bei che-

mischen Rkk. sein müsse. Um zu beweisen, daſs der Oberfläche der Fl. eine besondere Widerstandsfähigkeit gegen das Eindringen fremder Körper zukomme, lieſs Vf. Schwimmer von verschiedenen Formen, deren D. nicht sehr viel geringer als D. des W. bei der Versuchstemperatur war, vom Boden des Gefäſses aufsteigen; es zeigte sich, daſs der Auftrieb in der Nähe der Oberfläche ein so verlangsamter war, daſs der Schwimmer scheinbar stehen blieb. In einem Falle blieb der Schwimmer in W. von 3 mm unter der Oberfläche stehen u. war auch nach einer halben Stunde noch nicht 18,1° durchgetreten. Wurde die Temperatur erniedrigt, also D. des W. erhöht, so näherte sich der Schwimmer der Oberfläche mehr, u. bei 15,9°, wo die Entfernung des scheinbaren Stillstandes 0,5 mm unter der Oberfläche betrug, trat der Durchbruch schon nach wenigen Minuten ein. Auch in anderen Fll. wie in Ä., A., Aceton, Benzylalkohol, Amylalkohol, CS_2 u. konz. Natronlauge lieſs der Vf. mit Luft erfüllte unten offene Glaskörper nach Art der cartesianischen Teufelchen durch Regelung des Druckes über der Fl. sinken und aufsteigen und beobachtete immer die nämlichen Erscheinungen. Bei starkem Auftrieb sieht man, ohne daſs der Schwimmer — dessen oberster Teil immer aus einer ebenen Platte bestand — hindurchtritt, die Oberfläche sich heben u. dann wieder senken, worauf der Schwimmer sich wieder in sichtbarer Entfernung unter der Oberfläche befindet. Zuweilen findet auch wiederholtes Anprallen u. Zurückwerfen des Schwimmers von der Oberflächenschicht statt. Es ist somit bewiesen, daſs die gespannte Oberfläche einer Fl. der Bewegung fester aufsteigender Körper einen Widerstand entgegensetzt, wie es bei starren Wänden der Fall ist.

In ferneren Verss. wurde der Auftrieb von einer etwas schwereren Fl. in einer leichteren u. die Verteilung der ersteren an der Oberfläche u. in der Nähe der Wand untersucht. Es dienten als schwerere Fl. Glycerinlsg. von D^{17}. 1,1435, als leichtere solche von D^{17}. 1,1426, 1,1416 u. 1,1405, die mit Azorubin stark gefärbt waren. Die leichtere Fl. stieg in der schwereren auf u. verdrängte dieselbe. Auch hierbei zeigte sich der nämliche Widerstand der Oberfläche, wie bei dem Auftrieb fester Körper, und derselbe Widerstand der Oberflächen — und Wandschicht, wie bei den früher untersuchten chemischen Rkk., bei denen sich die Erscheinungen des toten Raumes zeigen. Die Übereinstimmung der Flüssigkeitsströmung mit den Erscheinungen des toten Raumes zeigte sich bei den verschiedensten Formen, die der Oberfläche der Fll. gegeben waren; immer waren die Bilder die nämlichen. Anstatt verschiedener Glycerinlsgg. kann man auch andere Fll. verwenden, um die Erscheinungen hervorzurufen; so z. B. Lsgg. von Magnesiumsulfat von geringem Unterschiede der D., deren eine etwas Eisenalaun, deren andere etwas Ferrocyankalium enthält. Die Grenzlinien beider Fll. markieren sich hier durch blaue Färbung. — Daſs die Erscheinung des toten Raumes bisher nicht bei allen Rkk. erkannt wurde, erklärt der Vf. dadurch, daſs der Energie der chemischen Rk. gegenüber die Räume nicht klein genug geschaffen werden konnten um den Reibungswiderstand zur Geltung zu bringen. (MBerl. 1890. 777—94. [27/11.* 90.].) BODLÄNDER.

J. W. Doyer, *Zur Bestimmung von Löslichkeitskoeffizienten.* Die wss. Lsg. eines flüchtigen Stoffes befindet sich in einem Kugelapparate, wie er von WILL u. BREDIG (**89.** II. 172) zur Molekulargewichtsbestimmung verwandt worden ist; passiert nun bei konstant gehaltener Temperatur ein Luftstrom den Apparat, so sättigt sich derselbe an Dampf, dem Partialdrucke des Lösungsmittels u. des gelösten Stoffes entsprechend, u. es kann somit, wenn man die von einem bekannten Luftvolum mitgeführte Menge an gelöstem Stoffe bestimmt, der Partialdruck u. somit der Löslichkeitskoeffizient des letzteren ermittelt werden. Das den Kugelapparat durchstreichende Luftvolum darf natürlich nicht so groſs sein, daſs infolge Wegführung von Lösungsmittel und gelöstem Körper die Konz. der ursprünglichen Lsg. sich merklich ändert.

Bei sämtlichen Verss. war unter sonst gleichen Umständen die mitgeführte Menge des gelösten Stoffes seiner Konz. proportional, wie es bei Gültigkeit des HENRY'schen Absorptionsgesetzes der Fall sein muſs. Es ergeben sich bei einer Temperatur von 60° folgende Werte der Löslichkeitskoëffizienten (Verhältnis der Konz. in der Lsg. zur Konz. im Gasraume):

	Löslichkeits-koëffizient	Absorptions-koëffizient
Ammoniak	386	316
Methylamin	511	419
Dimethylamin	230	188
Äthylamin	321	263
Diäthylamin	89	73
Propylamin	233	191

Die Absorptionskoeffizienten, welche der BUNSEN'schen Definition entsprechen und gleichfalls in obiger Tabelle verzeichnet sind, erhält man natürlich aus den Löslichkeitskoeffizienten durch Multiplikation mit $\frac{273}{273+60}$. Auffallend ist, daſs die erste Substitution einer Methylgruppe im Ammoniak eine Erhöhung, die zweite aber eine Verkleinerung der Löslichkeitskoeffizienten veranlaſst. (ZP. 6. 481—89. 31/12. [Okt. 90.] Lab. Amsterdam.) NERNST.

R. Gartenmeister, *Die Zähigkeit flüssiger Kohlenstoffverbindungen und ihre Beziehung zur chemischen Konstitution.* Die Messungen geschahen in der Weise, daſs die Ausfluſszeit aus Pipetten bestimmt wurde, wo sich dann bei Kenntnis der D. des zu untersuchenden Stoffes seine Zähigkeit nach den bekannten Formeln ergiebt. Die Korrektur für die Arbeitsmenge, welche zum Fortbewegen der Fl. verbraucht wird, wurde nach der von FINKENER etwas modifizierten HAGENBACH'schen Formel angebracht. Zur Untersuchung gelangten eine groſse Anzahl von Kohlenwasserstoffen u. deren Halogensubstitutionsprodd., Alkoholen, Säuren, Äthern, Ketonen, Estern u. Acetessigestern; Ausfluſszeit wie D. wurde für die untersuchten Präparate bei 20° bestimmt.

Die Diskussion des bereits früher vorliegenden, allerdings vielfach nicht genügend genauen, sowie des vom Vf. neu erbrachten Beobachtungsmateriales förderte folgende Regelmäſsigkeiten zu Tage. 1. Im allgemeinen wächst die Zähigkeit mit dem Molekulargewichte; doch findet Vf. zu der schon bekannten Ausnahme bei den Fettsäuren, wo die Zähigkeit von der Ameisensäure bis zur Propionsäure abnimmt, weitere Abweichungen bei den Acetessigestern; nur die Methylester der Acetessigsäure selbst, sowie der Methyl- u. Äthylacetessigsäure zeigen eine um weniges geringere Zähigkeit als deren Äthylester. Die übrigen Äthylester haben gröſsere Zähigkeit als die Äthylester derselben Säure, u. zwar wachsen die Differenzen mit dem Molekulargewichte. 2. Metamere Ester besitzen keineswegs, wie früher vermutet worden ist, gleiche Zähigkeit. 3. Die BRÜHL'sche Vermutung, daſs von isomeren Körpern eine gleiche Anzahl von Molekülen zum Durchflieſsen einer Kapillare um so mehr Zeit gebraucht, je höher K., D. u. Brechungsindex ist, bestätigt sich zwar im groſsen u. ganzen, doch fehlen Ausnahmen nicht. 4. Die relativ groſse Zähigkeit des Benzols scheint nicht auf Rechnung der doppelten Bindungen gesetzt werden zu müssen, sondern korrespondiert vielmehr mit den Eigenschaften, welche wir unter dem Namen der ringförmigen Bindung zusammenfassen. 5. Über Beziehungen zwischen Molekulargewicht u. Zähigkeit hat sich folgendes ergeben: Die Zähigkeit solcher Verbb., in welchen Chlor, Brom u. Jod gegen einander ausgetauscht sind, ist dem Molekulargewichte proportional; in homologen Reihen ist die Zähigkeit angenähert dem Quadrate des Molekulargewichtes proportional. Die Er-

mittelung des Proportionalitätsfaktors bietet den Vorteil, ganze Gruppen von Körpern unabhängig vom Molekulargewichte miteinander vergleichen zu können. Bemerkenswert ist der erhöhende Einfluſs, welchen der Eintritt eines Hydroxyls auf die Zähigkeit ausübt; im gleichen Sinne scheint weniger eine doppelte Bindung, als vielmehr die sogen. ringförmige Bindung zu wirken. 6. Wenn auch der Einfluſs der Temperatur auf die Zähigkeit ein sehr bedeutender ist, so bleiben im groſsen und ganzen bei nicht zu erheblichen Änderungen derselben die obigen Regelmäſsigkeiten ungeändert. (ZP. **6.** 524—51. 31/12. 90. Bergakad. Berlin.) Nernst.

Eduard Riecke, *Molekulartheorie der Diffusion und Elektrolyse.* In einer verdünnten Lsg. muſs die Anzahl der Zusammenstöſse, welche zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes stattfinden, verschwinden gegenüber der Anzahl der Zusammenstöſse mit den Molekülen des gelösten Stoffes, und demgemäſs die mittlere Zeit τ zwischen zwei Zusammenstöſsen gleich sein der mittleren Zeit zwischen zwei Anstöſsen der Moleküle des gelösten Stoffes an die Moleküle des Lösungsmittels, wo τ von der Konzentration unabhängig ist. Nimmt man nun an, daſs der osmotische Druck rein kinetischer Natur u. die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle des gelösten Stoffes dementsprechend der Geschwindigkeit u der Moleküle im Gaszustande gleich ist, so ergiebt sich die mittlere Weglänge eines in Lsg. befindlichen Moleküls zu $u\tau$, u. durch Rechnungen, welche den bei Anwendung der kinetischen Gastheorie üblichen analog sind, im Auszuge jedoch sich nicht wiedergeben lassen, findet Vf. den Diffusionskoeffizient k:

$$k = \frac{8{,}64 \times 10^4}{3} \cdot u^2\tau,$$

also proportional der mittleren Weglänge $u\tau$ und der molekularen Geschwindigkeit u. Es berechnen sich aus den Diffusionskoëffizienten umgekehrt z. B. folgende Weglängen:

	k	Weglänge
Harnstoff	0,81	$0{,}086 \times 10^{-8}$ cm
Chloralhydrat	0,55	0,094 „
Mannit	0,38	0,068 „
Rohrzucker	0,31	0,077 „.

In ähnlicher Weise lassen sich aus den absoluten Beweglichkeiten der freien Ionen, wie sie von Kohlrausch zuerst gefunden sind, ihre mittleren Weglängen berechnen u. ergeben sich bei Ausführung der Rechnung von den oben stehenden nicht sehr verschiedene Zahlen. Aus diesen läſst sich nun wiederum der Diffusionskoeffizient der Elektrolyte berechnen, u. gelangt Vf. so zu den bereits früher vom Vf. (**88.** 1343) auf einem ganz anderen Wege gefundenen Formeln, welche an der Erfahrung sich gut bestätigen; es ist nämlich der Diffusionskoeffizient:

$$k = 40{,}1\ (1 + 0{,}003\,67\ t)\ n\ U \times 10^{10},$$

wo n die Überführungszahl des Kations (bez. Anions) u. U die absolute Beweglichkeit des betreffenden Ions bedeuten. (ZP. **6.** 564—72. 31/12. [14/11.] 90. Göttingen.) Nernst.

W. Nernst, *Über eine neue Verwendung des Gefrierapparates zur Molekulargewichtsbestimmung.* Zur weiteren Prüfung des vom Vf. früher (**90.** II. 373) abgeleiteten Gesetzes, wonach die relative Erniedrigung der Löslichkeit (Lösungstension), welche ein Lösungsmittel (z. B. Äther) einem zweiten (z. B. Wasser) gegenüber infolge Zusatzes eines fremden Stoffes erfährt, gleich der Anzahl der gelösten Moleküle des fremden Stoffes zur Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels ist, wurden in der bereits beschriebenen Weise die Gefrierpunktserhöhungen bestimmt, welche mit Ä. in Berührung befindliches W. erfuhr, als in jenem verschiedene Substanzen aufge-

löst wurden. Die mit Hilfe des BECKMANN'schen Gefrierapparates erhaltenen Zahlen waren durchweg sehr genau die von der Theorie geforderten. Vf. weist schliesslich darauf hin, dafs im Sinne der VANT' HOFF'schen Ausführungen (**90.** I. 1046) über „feste Lösungen" obiges Gesetz ohne weiteres auf die Beeinflussung der Löslichkeit von Krystallen durch isomorphe Beimengungen zu übertragen ist. (ZP. **6.** 573 bis 577. 31/12. 90. Physikal. Inst. Göttingen.) NERNST.

E. Heilborn, *Über den Zusammenhang der kritischen Daten der Flüssigkeiten mit ihrer chemischen Konstitution.* Bei einem Vergleiche der Eigenschaften verschiedener Stoffe ist die früher vielfach diskutierte Frage, welche Temperaturen die vergleichbaren seien, gegenwärtig gemäfs den Anschauungen von VAN DER WAALS dahin entschieden, dafs es die „übereinstimmenden Temperaturen" (gleiche Bruchteile der kritischen Temperaturen) seien. Vf. hat sich die Aufgabe gestellt, zunächst die Molekularvolume einer Reihe organischer Verbb. bei übereinstimmenden Temperaturen einer sorgfältigen Berechnung zu unterziehen u. benutzt dabei die von VAN DER WAALS gegebene Beziehung:

$$\frac{\left(\frac{1}{V}\frac{dV}{dt}\right)_{t=t_1}}{\left(\frac{1}{V}\frac{dV}{dt}\right)_{t=t_2}} = \frac{273+t_2}{273+t_1} = \frac{273+\vartheta_2}{273+\vartheta_1},$$

worin t_1 u. t_2 die übereinstimmenden und ϑ_1 u. ϑ_2 die kritischen Temperaturen zweier Fll. bedeuten. Zur Ableitung des Differentialquotienten $\frac{dV}{dt}$ benutzt Vf. eine von ihm früher abgeleitete thermodynamische Formel über die Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten.

An dem der Berechnung unterzogenen Materiale (gesättigte Verbb. der Fettreihe) finden sich die KOPP'schen Sätze auch für das Molekularvolum bei übereinstimmenden Temperaturen bestätigt; isomere Verbb. besitzen gleiches Molekularvolum, u. ist letzteres gleich der Summe der Atomvolume, die Vf. bei mit Ä. von 0° vergleichbaren Temperaturen für C zu 6,371, für H zu 6,407, für O zu 10,767 berechnet. Mit Hilfe des Satzes, dafs die Molekularvolume sich wie die kritischen Koeffizienten verhalten, ergiebt sich unmittelbar, dafs auch der kritische Koeffizient einer Verb. gleich der Summe der kritischen Atomkoeffizienten ist, ein bereits von GUYE (**90.** II. 197) erhaltenes Resultat. Für die Atomkoeffizienten des C, H, O findet Vf. bez. 0,833, 0,838, 1,408. Die obigen Sätze gelten natürlich auch für die kritischen Temperaturen selber als übereinstimmende, bei denen sich für C, H, O, resp. die Atomvolume zu 0,000 830, 0,000 235, 0,000 520 ergeben. Beziehungen zwischen der Konstitution u. den kritischen Daten der Stoffe erscheinen aus dem Grunde ganz besonders wertvoll, weil eine Reihe physikalischer Eigenschaften, wie Kompressibilität, Ausdehnung, Kapillarität, innere Reibung etc. mit jenen in engem Zusammenhange stehen. (ZP. **6.** 578—85. 31/12. [Nov. 90.] Breslau.) NERNST.

W. Timofejew, *Über die Ausströmung der Gase durch eine enge Öffnung bei verschiedenen Temperaturen.* Mit steigender Temperatur verzögert sich, mit den bekannten Formeln im Einklange, die Geschwindigkeit, mit welcher Kohlensäure oder Luft aus enger Öffnung effundierte. (ZP. **6.** 586—89. 31/12. 90. Leipzig.) NERNST.

J. Traube, *Über die Dissociationshypothese von Arrhenius.* Vf. stellt die Theorie der elektrolytischen Dissociation der Salze, Säuren u. Basen in wss. Lsg. folgende Einwände entgegen: 1. Dieselbe soll den „Affinitätsbegriffen" widersprechen, weil gerade die Moleküle mit den stärksten Affinitäten in die Ionen zerfallen. (Was ist „starke Affinität?" D. Ref.). 2. Dem Vf. sind die Erscheinungen des status nascens im Lichte der neuen Hypothese nicht verständlich. 3. Da die Dissociationsprodd.

bei der elektrolytischen Dissociation durch die entgegengesetzten elektrostatischen Ladungen daran gehindert werden, sich bei der freien Diffusion voneinander zu trennen (was eben der charakteristische Unterschied zwischen der gewöhnlichen u. der elektrolytischen Dissociation ist, d. Ref.), sei die Bezeichnung „Dissociation" überhaupt nicht gerechtfertigt. 4. Die Diffusionsbeobachtungen Rüdorff's (vergl. auch **90**. II. 573) ständen nicht im Einklange mit der Dissociationshypothese. 5. Da jedem Ion eine bestimmte Färbung zukommen muſs, so erscheint es dem Vf. unverständlich, warum in verd. wss. Lsg. dasselbe Eisenatom im Schwefelcyaneisen rot, im Berlinerblau blau, im Eisenvitriol grün, im Eisenchlorid aber gelb gefärbt ist. (Bekanntlich sind in allen diesen Fällen, mindestens durch die Zahl der Äquivalente von Elektrizität, nur verschiedene positive Ionen vorhanden! D. Ref.). 6. Nicht sämtliche Eigenschaften der Lsgg. sind additiv, wie es die Dissociationshypothese verlangt (z. B. welche nicht? D. Ref.) 7. Die Dissociationshypothese berücksichtigt nicht die aus manchen Gründen nicht unwahrscheinliche Hydratbild. der Stoffe in wss. Lsg., auch nicht die früher vielfach gemachte kompliziertere Annahme der Bild. von Molekülkomplexen in Lsg. 8. Die Ostwald'sche Dissociationsformel versagt für die gut leitenden binären Elektrolyte. 9. Es ist auffallend, daſs die elektrolytische Dissociation im Gegensatze zu der gewöhnlichen, welche stets mit Wärmebindung vor sich geht, nach den Messungen von Arrhenius zuweilen mit *Wärmeentwickelung* verknüpft ist. 10. „Jeder Stoff ist durch ein bestimmtes, mit der Konzentration abnehmendes molekulares Leitungsvermögen charakterisiert, dessen Gröſse von Stoff zu Stoff auſserordentlich variiert u. oft dem der Salze sehr nahe kommt. In verdünnten Lsgg. von Ä. würden also freie Sauerstoffatome u. C_2H_5-Radikale umherschwimmen, von Acetamid vielleicht CH_3CO u. Amidradikale, in den Ammoniumverbindungen haben wir den NH_4-Komplex etc." (Leitet Ä. in wss. Lsg. die Elektrizität, oder ist bereits irgendwo die Annahme eines Sauerstoffions nötig gewesen? D. Ref.). 11. Vf. meint, aus den von ihm untersuchten Kapillaritätserscheinungen zwar auch auf Dissociation, aber anders wie Arrhenius, schlieſsen zu müssen, worüber an anderem Orte berichtet werden soll. 12. Nach den Arbeiten von Raoult erscheint es dem Vf. sehr wahrscheinlich, daſs der osmotische Koeffizient sämtlicher organischen Stoffe in hinreichend verd. Lsgg. gleich oder sehr nahe demjenigen der Salze ist. (Die Salze haben bekanntlich in verd. Lsg., der verschiedenen Anzahl der Ionen, in welche sie sich spalten, entsprechend unter sich sehr verschiedene osmotische Koeffizienten! D. Ref.). Man könne also aus dem osmotischen Drucke auch auf eine Dissociation der org. Verbb. schlieſsen. 13. Die bisherige experimentelle Prüfung der von Arrhenius aufgedeckten Beziehung zwischen osmotischem Druck u. Leitungsvermögen erscheint dem Vf. noch nicht genügend, die Übertragung des Kohlrausch'schen Gesetzes der unabhängigen Ionenwanderung auf sehr verd. Lsgg. gewagt. (B. **23**. 3519—30. 8/12. [15/11.] 90. Hannover.) Nernst.

Albert Colson, *Endo- u. exothermische Reaktionen der Amine.* In einer früheren Arbeit (**90**. II. 447) hat Vf. mitgeteilt, daſs Piperidin den Kalk aus einer $CaCl_2$-Lsg. fällt. Bei 15° giebt eine $CaCl_2$-Lsg. (55,5 g pro l) einen sehr deutlichen Nd., wenn man das gleiche Volum einer Piperidin-Lsg. mit 2 Mol. pro Liter zusetzt, mit konzentrierteren Fll. fällt der Nd. reichlicher aus. Die Fällung ist vollständiger, wenn man die Temperatur erhöht, sie hängt auch von der Konzentration des Kalksalzes ab, wahrscheinlich wegen der Existenz eines Kalkpiperidindoppelsalzes, welches ohne Wärmeentwickelung gebildet und von überschüssigem Piperidin nicht gefällt wird. Man kann unter den starken Basen noch andere Beispiele von Rkk. finden, wo die verhältnismäſsige Löslichkeit der verschiedenen Körper eine entscheidende Rolle spielt, u. die nicht von den thermischen Werten abhängen, z. B. bei den alkal. Erden und dem Diisobutylamin. Die Chlorhydrate dieser verschiedenen Basen werden durch Oxalsäure unter Bildung von unl. Oxalaten zers. Die Bildung eines Mol. Barium-

oxalat entwickelt nach den Bestimmungen des Vfs. 5,6 Cal., die des Diisobutylaminoxalates 6,5 Cal. Die bedeutende Wärmeentwickelung scheint aber nicht die vorwiegende Ursache für die Bildung der Oxalate zu sein. Bringt man nämlich die Basen selbst in Lsgg. von Ammoniumoxalat, so werden die möglichen Rkk. noch exothermischer sein als die vorigen:

BaO gelöst + $(NH_4)_2C_2O_4$ = unl. Oxalat . . . . . . + 8 Cal.
Diisobutylamin gelöst + $(NH_4)_2C_2O_4$ gelöst = unl. Oxalat + 7,5 Cal.

Indes tritt nur die erste Rk. ein, aber nicht die zweite. Das Diisobutylamin wird umgekehrt aus seinem Oxalat durch Ammoniak ausgetrieben, u. diese Zers., welche nach dem Vf. —10,8 Cal. auf das Mol. Amin absorbiert, tritt direkt bei gewöhnlicher Temperatur ein. Sie läßt sich durch die Unlöslichkeit des Amins aber auch durch das thermische Maximum erklären. Die letztere Erklärung läßt sich aber für sich allein nicht auf die folgende Rk. anwenden: Bringt man das neutrale Diisobutylaminoxalat in eine wss. Lsg. von Trimethylamin, ein Mol. pro Liter, so l. sich das Oxalat auf, setzt man die Operation fort, so scheidet sich das Butylamin aus der Fl. ab. Die erste Phase entspricht einer Absorption von —6,6 Cal., die zweite, d. h. die Abscheidung des Amins, absorbiert außerdem noch —7 Cal., im ganzen —13,6 Cal. auf die 19,2 Cal., welche der Verb. eines Mol. Diisobutylamin mit Oxalsäure entsprechen (Vf. teilt die Bestimmungen mit, auf welchen diese Angaben beruhen). Die anderen Amine verhalten sich gegen das Dibutylaminoxalat wie Ammoniak u. Trimethylamin und geben den vorigen analoge endothermische Rkk. Augenscheinlich muß man bei diesen Erscheinungen die Teilungskoeffizienten der Säure zwischen den beiden Basen im Auge behalten. Vf. hat gefunden, daß zur Abscheidung eines Mol. Diisobutylamins aus seinem Chlorhydrat 3 Mol. Trimethylamin erforderlich sind, u. daß es auch 3 Mol. des letzteren bedarf, um 1 Mol. des neutralen Diisobutylaminoxalates zu l. Bei allen diesen Verdrängungen treten fremde Energien mit ins Spiel, welche mit der Dissociation der Salze u. der Alkalihydrate im Zusammenhang stehen. (Cr. **111**. 884—86. [8/12.* 90.].) SACHSSE.

Anorganische Chemie.

W. Palmaer, *Über die Iridiumammoniakverbindungen* I. Wie schon mitgeteilt (**89**. I. 277), gelang es Vf., ammoniakalische Verbb. des Iridiums von drei verschiedenen Typen darzustellen, und wird in vorliegender Arbeit über die Verbb., welche auf ein Atom Iridium 5 Mol. Ammoniak enthalten, Mitteilung gemacht. Da diese, sowie auch die entsprechenden Verbb. des Rhodiums schwach gelblich sind, so erscheint der Name „Purpureosalze" nicht geeignet, weshalb Vf. die Bezeichnung: „Pentaminverbindungen" wählte. Solche Verbb. sind: 1. *Iridiumpentamintrichlorid*, $Ir(NH_3)_5Cl_3$, tief weinrote, rhombische Krystalle mittels Ammoniak u. Iridiumtri- u. -tetrachlorid, resp. schwach gelbliche, rhombische Krystalle aus Chlorosulfat (s. u.) u. $BaCl_2$. Die rote Farbe rührt von einer Spur Iridiumsalmiak her. Wie bei den Purpureosalzen von Co, Cr, Rh ist das eine Chloratom fester als die beiden anderen gebunden, u. wird z. B. durch Silbernitrat nicht mehr als $^2/_3$ des Chlorgehaltes als Chlorsilber gefällt. 2. *Iridiumpentaminchlorosulfat*, $Ir(NH_3)_5Cl.SO_4 + 2H_2O$, weingelbe, monosymmetrische Krystalle, aus dem Trichlorid mittels Schwefelsäure u. Versetzen der wss. Lösung mit Alkohol erhalten. 3. Iridiumpentaminchlorobromid, $Ir(NH_3)_5ClBr_2$, hellgelbe, rhombische Krystalle aus dem Chlorosulfat mittels $BaBr_2$. 4. Chlorojodid, $Ir(NH_3)_5ClJ_2$, bräunlichgelb, rhombisch, aus Chlorosulfat mittels BaJ_2. 5. Chloronitrat, $Ir(NH_3)_5Cl(NO_3)_2$. 6. Chloronitrit, $Ir(NH_3)_5Cl(NO_2)_2$, hellgelbe, ll. Prismen, rhombisch, aus dem Trichlorid mittels Silbernitrit. 7. Chlorooxalat,

$Ir(NH_3)_5Cl.C_2O_4$, weiße Nädelchen aus Chloronitrat u. Ammoniumoxalat. 8. *Chloroplatinat*, $Ir(NH_3)_5Cl_3PtCl_4$, orangegelbe Täfelchen, wl., aus Pentamintrichlorid und $PtCl_4$. — Zur Prüfung des Verhaltens der Iridiumpentaminchlorosalze. $Ir(NH_3)_5ClR_2$, gegen Reagenzien liefs Vf. auf das Chlornitrat, resp. Trichlorid (wss. Lsg.) verschiedene Reagenslsgg. einwirken, z. B. $AgNO_3$ (kein Nd.), $PtCl_4$ (orangegelber Nd.), $K_4Fe(CN)_6$ (hellgelbe, federähnliche Krystalle). Königswasser zerstört das Trichlorid unter Bildung von Iridiumtetrachlorid und Salmiak. Chlorgas färbt eine kalte Lsg. des Chlorides violett wie Kaliumpermanganat. Im Verhalten gegen Chlor unterscheiden sich die Iridiumpentaminchloroverbb. von den entspr. Co-, Cr- u. Rh-Verbb., mit denen sie sonst in vielen Rkk. übereinstimmen. Auch läfst sich beim Rhodium leicht das dritte Chloratom mittels Natriumhydrat oder Silberoxyd zuerst durch Hydroxyl, dann durch andere Radikale (Br, J, NO_2, NO_3) ersetzen (Jpr. [2.] **34**. 406), was beim Iridium nicht so leicht gelingt. Vf. hat bei letzterem das dritte Chloratom gegen Br und NO_3 vertauscht und hierbei erhalten: 1. Iridiumpentamintribromid, $Ir(NH_3)_5Br_3$, gelbe, rhombische Krystalle, 2. Iridiumpentaminbromonitrit, $Ir(NH_3)_5Br(NO_2)_2$, hellgelbe Prismen, aus Tribromid und Silbernitrit, 3. Iridiumpentaminbromosulfat $Ir(NH_3)_5BrSO_4 + H_2O$, gelbe Täfelchen, aus Bromonitrit u. Schwefelsäure. (B. **23**. 3810—19. 12/1. [31/12. 90.] Upsala. Univ.-Lab.) WACHTER.

Robert B. Warder, *Flüchtigkeitskoeffizienten für wässerige Salzsäure.* Unter dem Flüchtigkeitskoeffizienten einer Fl. versteht Vf. mit WANKLYN den Faktor, um welchen die Zahl der mit einem Molekül W. im Dampf vereinigten Moleküle gröfser ist als die Zahl der Moleküle, die in der Fl. mit einem Molekül W. vereinigt ist. Zur Bestimmung der Flüchtigkeitskoeffizienten für wss. HCl wurde dieselbe der fraktionierten Dest. unterworfen und die einzelnen Fraktionen wurden gewogen und die Menge der HCl darin wurde titrimetrisch bestimmt. Um die Dephlegmation zu vermeiden, wurde der Hals des Kolbens durch einen Ringbrenner erwärmt. Den mittleren Gehalt an HCl in der sd. Fl. drückt Vf. durch die Formel $H_2O + nHCl$ und den Gehalt im Dampfe durch die Formel $H_2O + vnHCl$ aus. In den folgenden Tabellen sind die für v u. n in den einzelnen Versuchsreihen erhaltenen Zahlen zusammengestellt:

I		II		III		IV	
n	v	n	v	n	v	n	v
0,0952	0,284	0,0681	0,140	0,0666	0,084	0,1939	5,44
0,1031	0,423	0,0759	0,194	0,0693	0,111	0,1853	3,71
0,1107	0,537	0,0862	0,282	0,0730	0,158	0,1713	2,40
0,1186	0,645	0,0984	0,429	0,0769	0,172	0,1567	1,66
0,1231	0,868	0,1107	0,597	0,0806	0,198	0,1474	1,31
				0,0844	0,243		
				0,0879	0,247		
				0,0911	0,253		
				0,0944	0,300		
				0,0970	0,311		

Die Zahlen der Versuchsreihe II lassen sich durch die Formel $v = 0,445n^3$ ausdrücken; bei der stärkeren Säure der Versuchsreihe IV liefert diese Formel etwas zu geringe Werte u. mehr angenäherte die Formel $v = 3063n^4$. Die Gleichungen haben keine allgemeine Bedeutung; denn bei Versuchsreihe I u. III, wo eine verd. Säure langsamer erhitzt wurde, sind die Werte von v um 10—30 % geringer, als durch die Formel ausgedrückt wird. (Bull. of the United States Geol. Survey; ChN. **62**. 17—18.) BODLÄNDER.

L. L. de Koninck, *Über die Löslichkeit des Quecksilbersulfites in den Sulfiden*

der Alkalimetalle und der alkalischen Erden und die Erzeugung von krystallisiertem Zinnober. HgS ist ll. in konz. Lsgg. von K_2S u. Na_2S, auch bei Abwesenheit von KOH und NaOH, unl. in $(NH_4)_2S$ wiederum in Sulfhydraten l. und in den Lsgg. der Sulfide von Ca, Sr u. Ba. Jede für die Zers. der Sulfide geeignete Rk. veranlafst die Fällung von HgS aus dessen Lsg., so z. B. alle Säuren, H_2S, viel W. fällen HgS u. führen die Alkalisulfide in Sulfhydrate über, in denen HgS unl. ist. NH_4Cl wirkt ebenso: $Na_2S + 2NH_4Cl = (NH_4)_2S + 2NaCl$, weil HgS in dem gebildeten $(NH_4)_2S$ unl. ist. Erfolgt die Zers. des Alkalisulfides schnell, so ist das gefällte HgS amorph u. schwarz, erfolgt die Zers. langsam, so ist HgS rot u. krystallisiert, also Zinnober. Vf. erhielt bis 1 mm grofse Zinnoberkrystalle, indem er in einem mit Korkstopfen unvollständig verschlossenen Kolben eine konz., mit HgS gesättigte Na_2S-Lsg. mehrere Monate sich selbst überliefs. — Bei Einw. von überschüssigem Na_2S auf Hg_2O-Salz wird der gebildete Nd. in HgS zersetzt, das sich auflöst, u. in Hg, welches im Rückstand verbleibt. — Vf. will obige Rkk. für die Trennung des Hg von den Metallen der Cd- und As-Gruppe verwerten. (ZAng. 1891. 51. Lüttich. Analyt. Univ.-Lab.) HEFELMANN.

Theodor W. Richards, *Über Cupriammoniumbromide.* (Vorläufige Mitteilung.) *Tetraammoncupriammoniumbromid*, $CuBr_2.6NH_3$, aus trocknem NH_3 und $CuBr_2$, blaues, leicht zersetzliches Pulver, l. in wenig W., an der Luft verliert die Verb. NH_3, es entsteht eine grüne Verb., *Cupriammoniumbromid*, $CuBr_2.2NH_3$. (B. **23**. 3790 bis 3791. 12/1. [29/12. 90.] Cambridge. Harvard College.) WAGNER.

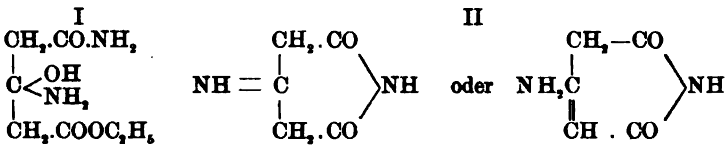
William Hallock, *Eine neue Methode zur Darstellung von Legierungen.* SPRING hat bekanntlich das WOOD'sche Metall durch Zusammenpressen des Gemisches aus den vier fein gefeilten Metallen bei 6000 Atm. Druck dargestellt. Der Vf. nimmt an, dafs bei den vielen Operationen sehr leicht irgend wo die Moleküle der vier Metalle im geeigneten Verhältnis zusammen kamen und, wenn die Temperatur auf 70° stieg, schmolzen und dadurch die benachbarten Teile in Lösung und zur Legierung brachten. Der nämliche Prozefs läfst sich auch ohne Druck durchführen und es gelang dem Verf., durch einfaches Erhitzen des Gemisches aus 1 Tl. Kadmium, 1 Tl. Zinn, 2 Tln. Blei und 4 Tln. Wismut in einer Glasröhre, welche sich in sd. W. befand, 30 g der Legierung als vollkommene gleichförmige Kugel herzustellen. Auch eine Legierung von Blei und Zinn konnte durch Erhitzen des Gemisches der fein gefeilten Metalle auf 190° dargestellt werden. Die F. der einzelnen Metalle sind Cd 315°, Sn 230°, Bi 267°. Pb 325°. Es kann also eine Legierung aus ihren Bestandteilen ohne beträchtlichen Druck bereitet werden, wenn die Temperatur höher ist als F. der Legierung, selbst wenn sie viel niedriger ist als F. der einzelnen Metalle. — Die bei 6° schm. Legierung aus gleichen Teilen Kalium und Natrium kann leicht bereitet werden, wenn man Stücke der Metalle mit frischen Oberflächen aneinanderprefst; in wenigen Sekunden treten rings um die Berührungsfläche, die dem Quecksilber ähnlichen Tropfen der Legierung heraus, und 1—2 Stunden genügen, um mehrere Kubikzentimeter der Fl. darzustellen. (Bull. of the U. St. Geol. Survey Nr. 60; ChN. **63**. 17.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

William Orren Emery, *Über eine neue Synthese der Tricarballylsäure, sowie einiger anderer Säureester.* Die Tricarballylsäure wurde aus *Chlorbernsteinsäure* etc. erhalten, deren Diäthylester, $C_8H_{13}O_4Cl$, fl., $D^{20}{}_4$. 1,14557 bei 15 mm und 122° sd. *α-Acettricarballylsäureester*, $C_{14}H_{22}O_7$, fl., K_7. 175°, $D^{20}{}_4$. 1,12577, mit Phenylhydrazin entsteht *(1)Phenyl-(3)methylpyrazolon-(4)bernsteinsäureester*, $C_{18}H_{22}N_2O_5$, Sirup, *(1)Phenyl-(3)methylpyrazolon-(4)bernsteinsäure*, rötliche Warzen aus verd. H_2SO_4, F.

210—212°. Aus Chlorbernsteinsäureester und Natriummalonsäureester ensteht *Propantetracarbonsäureester*, $C_{15}H_{24}O_8$, fl., $D^{20}{}_4$. 1,11841, kl. in W., ll. in A. u. Ä., alkoh. KHO bildet Tricarballylsäure. Ferner wurde dargestellt *Butanpentacarbonsäureester* aus Natriumäthylat, Äthenyltricarbonsäureester und Chlorbernsteinsäureester, $C_{19}H_{30}O_{10}$, Öl, K_{16}. 216—218°, $D^{20}{}_4$. 1,14088. (B. **23.** 3756—61. 12/1. [17/12. 90.] Bonn. Univ.-Lab.) WAGNER.

William Orren Emery, *Über die Einwirkung von Ammoniak, Isobutylamin und Anilin auf den Acetondicarbonsäureester.* Wss. NH_3 bildet bekanntlich aus Acetondicarbonsäureester den β-Oxyamidoglutaminsäureester, I, aus dem weiterhin Glutazin, II, entsteht.



Vf. hat aus Acetondicarbonsäureester u. alkoh. NH_3 den *β-Amidoglutaconsäureester*, (III), K_{12-13}. 157—158°, $D^{20}{}_4$. 1,11169, dargestellt und analog mit Isobutylamin den *β-Isobutylamidoglutaconsäureester*, $C_{13}H_{23}NO_4$, Öl; K_{17}. 181—182°, $D^{20}{}_4$. 1,02725. Anilin verwandelt den Acetondicarbonsäureester in eine Verb. $C_{17}H_{14}N_2O_2$, Blättchen aus A., worin swl., F. 257°, unter Zers., welche Verf. als *Phenylimid der β-Phenyl-*



amidoglutaconsäure, nämlich IV, betrachtet. Das *Oxim der Acetondicarbonsäure*, $C_5H_5NO_4 + H_2O$, Krystalle aus Ä., F. 53—54°, wasserfrei F. 89°, konnte bis jetzt nicht zu β-Amidoglutarsäure reduziert werden. (B. **23.** 3761—65. 12/1. [17/12. 90.] Bonn. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. W. v. Hofmann, *Zur Geschichte der Äthylenbasen.* Im Anschlusse an seine Mitteilung (**91.** I. 83) teilt Vf. mit, dafs er aus den basischen Ölen, die durch Alkali aus den Reaktionsprodd. von Äthylenbromid und NH_3 frei gemacht werden, aufser Diäthylendiamin, noch aus der Fraktion 200—225° durch HCl gut krystallisierendes Diäthylentriaminchlorhydrat isoliert hat und aus der Fraktion 250—300°, *Triäthylentetramin,* welches dem Triäthylenalkohol (H. I. 270) entspricht. Diese Base, welche auch aus 2 Mol. Äthylendiamin u. 1 Mol. Äthylenchlorid oder -bromid entsteht, wird durch HCl erst nach Zusatz von A. abgeschieden und am besten als Bromhydrat isoliert.

Triäthylentetramin, $C_6H_{18}N_4$, fl., F. 12°, K. 266—267°, ll. in W. und A., starke Base, Bromhydrat, $C_6H_{18}N_4.4HBr$, prismatisch, rhombisch, hemimorph, 0,5654 : 1 : 0,5014, Axenebene Basis, $v > \varrho$, sll. in W., unl. in A.; Chlorhydrat, $C_6H_{18}N_4.4HCl$, ll. in W., unl. in A.; Platinsalz, $C_6H_{18}N_4.2H_2PtCl_6$, wl. Blättchen; Goldsalze, $C_6H_{18}N_4.4HAuCl_4$, l. in h. W., $C_6H_{18}N_4.4HAuCl_4.4AuCl_3$, unl. in W., Benzoylverb. $C_6H_{14}N_4(C_6H_5CO)_4$, Nadeln aus Amylalkohol, F. 228—229°. (B. **23.** 3711—18. 12/1. Berlin. Univ.-Lab.) WAGNER.

W. Majert u. A. Schmidt, *Über das Piperazin (Hofmann's Diäthylendiamin, Ladenburgs Äthylenimin, Schreiner's Spermin).* Durch Vergleich gröfserer Mengen stellen Vff. die Identität von LADENBURG's Äthylenimin (**91.** I. 258, vergleiche

auch **91**. I. 83 und vorst. Referat) und dem Piperazin, bezw. Diäthylendiamin fest. Die geringen Abweichungen der Angaben LADENBURG's dürfen durch die kleine Menge, welche dieser zur Verfügung hatte, erklärt werden. Bemerkenswert ist das grofse Lösungsvermögen für Harnsäure. 1 Tl. harnsaures Piperazin l. sich in 50 Tln. W. und enthält 62,2$^0/_0$ Harnsäure. Die Identität von Spermin mit Piperazin bleibt festzustellen. (B. **23**. 3718—23. 12/1. [5/12. 90.] Berlin. Chem. Fabrik vormals SCHERING.) WAGNER.

A. W. v. Hofmann, *Über die Einwirkung der Wärme auf die Chlorhydrate der Äthylenbasen.* Auch Vf. bestätigt die Identität von Diäthylendiamin, Äthylenimin u. Piperazin, er will den Namen Diäthylendiamin beibehalten wissen. Diäthylendiaminchlorhydrat entsteht auch beim Erhitzen des Chlorhydrats von Diäthylentriamin und Triäthylentetramin nach:

$$\begin{matrix} C_2H_4<\begin{matrix}NH_2HCl\\NHHCl\end{matrix} \\ C_2H_4<NH_2HCl \end{matrix} = C_2H_4<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>C_2H_4.2HCl + NH_4.HCl$$

und

$$\begin{matrix} C_2H_4<\begin{matrix}NH_2.HCl\\NH.HCl\end{matrix} \\ C_2H_4<NH.HCl \\ C_2H_4<NH_2.HCl \end{matrix} = C_2H_4<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>C_2H_4.2HCl + C_2H_4<\begin{matrix}NH_2HCl\\NH_2HCl\end{matrix}.$$

Das nach der zweiten Gleichung entstehende Äthylendiaminchlorhydrat konnte nicht isoliert werden, weil es, wie der direkte Versuch lehrte, ebenfalls sich zu Diäthylendiaminchlorhydrat umsetzt. (B. **23**. 3723—26. 12/1. [8/12. 90.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

Emil Fischer, *Reduktion des Fruchtzuckers.* Bei dieser Reduktion zum sechswertigen A. wird der Kohlenstoff des Carbonyls asymmetrisch. Nach der Theorie kann man also bei diesem Vorgange die Entstehung von zwei stereoisomeren Prodd. erwarten. Die letzteren könnten sich ferner zu einem dritten Prod. vereinigen, welches in bezug auf jenes eine C-Atom als die Kombination der rechten u. linken Form zu betrachten wäre. Da nun bei der Reduktion früher nur Mannit erhalten war, so lag es nahe, den letzteren in bezug auf das eine C-Atom als ein Analogon der spaltbaren inaktiven Verbb. zu betrachten. Dasselbe müfste dann auch für die Mannose, Mannonsäure und deren optische Isomere gelten. Dieser Schlufs wurde aber hinfällig durch die Beobachtung, dafs bei Anlagerung von Blausäure an die Arabinose neben l. Mannonsäure zugleich die stereoisomere, l. Glykonsäure entsteht. Vf. kam dadurch zu der Annahme, dafs Mannon- u. Glykonsäure, sowie ferner die zugehörigen Zucker und Alkohole in bezug auf jenes eine asymmetrische C-Atom als rechte und linke Form zu betrachten sind. Wenn dem wirklich so ist, so darf man erwarten, dafs bei der Reduktion des Fruchtzuckers neben Mannit noch ein zweiter stereoisomerer A. entsteht, und das müfste der Sorbit sein, welcher nach neueren Beobachtungen dem Traubenzucker entspricht. Der Versuch hat diese Vermutung bestätigt. Für denselben wurde Fruchtzucker angewandt, welcher nach der Vorschrift von WOHL aus Inulin dargestellt war. Es scheint, dafs Mannit u. Sorbit in annähernd gleicher Quantität entstehen. (B. **23**. 3684—87. 12/1. Würzburg.)

SACHSSE.

W. E. Stone, *Zur Kenntnis der Pentaglykosen.* Mit diesem Namen oder kürzer nach FISCHER's Vorschlag als Pentosen, bezeichnet man die zwei isomeren Zuckerarten Arabinose u. Xylose. Diese Substanzen sind bis jetzt noch nicht frei in der Natur angetroffen worden, obwohl ihre Grundstoffe, aus denen sie entstehen, fast überall in der Natur angetroffen werden. Als Kennzeichen für die Ggw. derselben bedient man sich der Furfurolreaktion, welche, mit gewissen Vorsichtsmafsregeln aus-

geführt, auch eine quantitative Bestimmung des Furfurols und damit eine relative Vergleichung der verschiedenen Materialien in Bezug auf Pentosegehalt gestattet (vgl. **89**. II. 789; **90**. I. 469; **90**. II. 172). Vf. hat mit einer Reihe von Pflanzenstoffen (verschiedene Heuarten u. Futterstoffe, Gummiarten etc.) derartige Bestimmungen ausgeführt, indem er das aus ihnen erhaltene Fufuramid wog. Fast in allen Fällen wurden wägbare Mengen erhalten, die bei 29 Verss. zwischen 0,4% (Hafermehl) und 7,2% (Bierträber) der angewandten Substanz liegen. In anderen Fällen (Baumwollsamenkuchen, Kaffeebohnen, Buchweizen, Bohnen u. a.) konnte nur starke qualitative Rk. auf Furfurol erhalten werden.

Die Pentaglykosen reagieren wie die wahren Glykosen auf FEHLING'sche Lsg., eine genauere Untersuchung des Reduktionsverhältnisses liegt noch nicht vor. Die folgenden Bestimmungen geben an, wieviel von 1 mg Arabinose, bezw. Xylose mg Kupfer reduziert werden, wenn die Zuckerlösung die darüberstehende Konzentration hat:

	1%	3/4%	1/2%	1/4%
Arabinose . .	1,945	1,929	1,958	2,000
Xylose . . .	1,864	1,841	1,900	1,959

Das Reduktionsvermögen liegt also für Arabinose zwischen 1,9—2,0 mg, für Xylose zwischen 1,86—1,96 mg. Dextrose, die bisher als die stärkste reduzierende Zuckerart galt, giebt nach gleicher Methode 1,8—1,9 mg Cu.

Die Nichtgärbarkeit der Arabinose ist bereits durch frühere Verss. festgestellt, weniger sicher ist diese Eigenschaft bisher für die Xylose nachgewiesen. Es handelt sich also um die Frage, ob die Xylose im Gegensatz zu den Hexosen und gemeinschaftlich mit Arabinose nicht gärbar ist, wonach die Nichtgärbarkeit der Pentosen als Klasseneigenschaft festgestellt wäre. Vf. zeigt, dafs unter denselben Bedingungen, bei denen Rohrzucker vollständig vergor, die Xylose keine Gärung zeigte, und dafs demnach die Nichtgärungsfähigkeit charakteristisch für die Pentosengruppen ist. (B. **23**. 3791—98. 1/12. [Dezember] 90. Lafayette, Indiana. U. S. A. Chem. Labor. Purdue Univ.) SACHSSE.

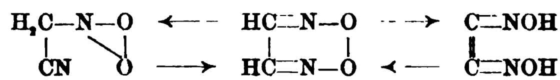
Emil Fischer u. **Oskar Piloty**, *Kohlenstoffreichere Zuckerarten aus Rhamnose.* Vff. sagen, dafs in ihrer ersten Abhandlung mit gleichem Titel, über welche wir **90**. II. 907 referierten, sich einige falsche Angaben finden, welche sie nunmehr korrigieren. Soweit dieselben auch in unser damaliges Referat übergegangen sind, sollen sie hier ebenfalls verbessert werden: $[\alpha]_D$ der Rhamnohexose —61,4° (statt 61,1°), Rhamnohexit $[\alpha]_D$ bei 20° + 14° (statt 11,6°), Rhamnooktonsäurelakton $[\alpha]_D$ bei 20° —50,8° (statt 51,2°). (B. **23**. 3827. 1/12. 90.) SACHSSE.

A. F. Holleman, *Die Strukturformel der Knallsäure.* In Übereinstimmung mit dem von ROLAND SCHOLL (**91**. I. 137) erhaltenen Resultate ergiebt sich nach den Versuchen des Vfs. für den Dibenzoylharnstoff die symmetrische Struktur. Beim Erhitzen (180—190°) von Dibenzoylharnstoff (1 Tl.) mit Anilin (4 Tle.) entstehen nämlich unter Ammoniakentw. hauptsächlich *Benzamid*, $C_6H_5CONH_2$, (F. 125°) u. *s-Diphenylharnstoff*, $CO(NHC_6H_5)_2$, (F. 235°) nach der Gleichung:

$$CO(NH.CO.C_6H_5)_2 + 2H_2NC_6H_5 = CO(NH.C_6H_5)_2 + 2NH_2CO.C_6H_5,$$

was entschieden für die symmetrische Natur des Dibenzoylharnstoffes spricht. Eine geringe Menge bei der Rk. noch entstandenen *Benzanilids* (F. 162°) u. die Ammoniakentw. erklären sich durch Einw. von Anilin auf primär gebildetes Benzamid. Bei Einw. von Anilin auf as-Dibenzoylharnstoff könnten zwar dieselben Prodd. entstehen, das primär abgespaltene Dibenzamid müfste aber bei weiterer Einw. von Anilin entweder gleichviel Moleküle Benzamid u. Benzanilid oder nur Benzanilid liefern. Der von BUDDEUS aus der Natrium- u. Silberverb. des Cyanamids erhaltene Dibenzoyl-

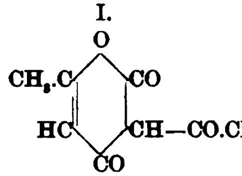
harnstoff (F. 197°) ist demnach auch symmetrisch, ebenso der von CREATH aus Guanidincarbonat u. Benzoësäureanhydrid dargest. dibenzoylierte Harnstoff, welcher nach Vf. nicht bei 210°, sondern bei 197° schm. Die auf drei verschiedenen Wegen erhaltenen Dibenzoylharnstoffe sind demnach identisch und symmetrisch, der asymmetrische aber noch unbekannt. — Hinsichtlich der Strukturformel der Knallsäure giebt weder die STEINER'sche, noch die Formel HC : N . O / HC : N . O, das Glyoximhyperoxyd (SCHOLL) Rechenschaft von der Spaltung des Knallquecksilbers in Chlorpikrin und Chlorcyan durch Einw. von Chlor (KEKULÉ). Es bleibt unerklärbar, warum hierbei nur aus der einen Oximidogruppe eine Nitrogruppe sich bildet, während die andere Atomgruppe CNOH zu Cyan reduziert wird, u. scheint nach Vf. in dem Fulminat die Nitrogruppe und die Cyangruppe schon fertig vorhanden zu sein. Dieses als richtig angenommen, führt zu dem Schlusse, dafs die Knallsäure ein tautomerer Körper ist, welcher einmal nach der Formel von KEKULÉ, ein andermal nach der von STEINER reagiert, wobei als Übergangsform das „Glyoximhyperoxyd" angenommen werden kann:



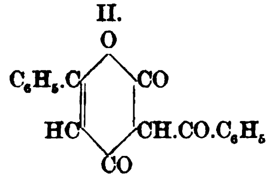
(B. **23**. 3742—44. 12/1. [10/12. 90.] Groningen.) WACHTER.

Franz Feist, *Über Dehydrobenzoylessigsäure*. Die Dehydrobenzoylessigsäure, $C_{18}H_{12}O_4$ (v. BAEYER u. PERKIN, B. **17**. 64) stellt nach den Unterss. PERKIN's (Chem. Soc. **47**. 278) das völlige Analogon der Dehydracetsäure [6-Methyl-3-acetopyronon (I)] (**90**. II. 47) in der aromatischen Reihe dar und ist daher nach Vf. *6-Phenyl-3-benzoylpyronon* II:

I.

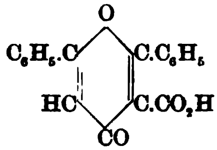


II.

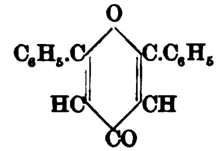


Die früher nach der damaligen Auffassung der Dehydracetsäure für die Dehydrobenzoylessigsäure angenommene Formel einer Diphenylpyroncarbonsäure ist daher in die Formel (II) umzugestalten. Der vollständige Parallelismus beider Säuren wurde vom Vf. durch folgende Verss. festgestellt: 1. Die Pyronformel der Dehydrobenzoylessigsäure wird aus demselben Grunde hinfällig, wie die der Dehydracetsäure, da die Chlordehydrobenzoylessigsäure, $C_{18}H_{11}O_3Cl$ (PERKIN, erhalten mittels PCl_5) durch Erwärmen (130—150°) mit Schwefelsäure in eine isomere Säure, die wahre *Diphenylpyronmonocarbonsäure* (III), $C_{18}H_{12}O_4$ (F. 201°, unter stürmischer Zersetzung, kleine Krystalle aus Bzl., ll. in Chlf., wl. in W., einbasisch) übergeht. Letztere ist ein echtes Pyronderivat, eine echte einbasische β-Ketonsäure und liefert folgende Salze: a. *Ammonsalz* (F. 135° unter Schäumen, weifs, strahlig), b. *Bariumsalz*, $(C_{18}H_{11}O_4)_2Ba$ + $6H_2O$, weifse, voluminöse Masse, l. in h. W., c. *Silberdoppelsalz*, $2C_{18}H_{11}O_4Ag$ + $AgNO_3$, weifse, käsige Masse, l. in h. W., d. Ndd. der neutralen Ammonsalzlsg. mit $CuSO_4$, $NiSO_4$, $ZnSO_4$ etc. Als β-Ketonsäure spaltet die Diphenylpyroncarbonsäure verhältnismäfsig leicht (schon bei F.) die Carboxylgruppe als CO_2 ab, wobei *2.6-Diphenylpyron* (IV), $C_{17}H_{12}O_2$ (F. 139°, strahlig, s. u.) entsteht, welches in allen Eigenschaften mit dem aus Dehydrobenzoylessigsäure erhaltenen Diphenylpyron (s. u.) übereinstimmt:

III.

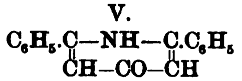


IV.

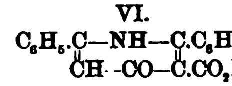


2. Durch Erhitzen (230—260°, 15 Std., Rohr) der Dehydrobenzoylessigsäure mit konz. Mineralsäuren (rohe Salzsäure) entsteht aus primär gebildeter α-α-Diphenylpyroncarbonsäure dasselbe *2.6-* oder *α-α-Diphenylpyron*, $C_{17}H_{12}O_2$ (F. 138,5—139,5°, sintert bei 128° zusammen, weiſse, asbestartige Nadeln, wl. in k. Ä., k. A., l. in Chlf., w. Bzl., Lsg. in konz. Schwefelsäure farbl. mit violetter Fluorescenz). Letzteres ist indifferenter als das Dimethylpyron und konnte aus demselben infolge seiner Beständigkeit u. Schwerlöslichkeit in W. u. Alkali, resp. Barytwasser nicht das offene Dibenzoylaceton, C_6H_5.CO—CH_2.CO.CH_2—CO.C_6H_5, erhalten werden. 3. Die beiden isomeren Säuren unterscheiden sich auch scharf in ihrem Verhalten gegen Ammoniak. Dehydrobenzoylessigsäure wird von wss. Ammoniak gar nicht, von alkoh., sehr konz. Ammoniak erst bei 160° (Einschmelzrohr) verändert, wobei ein *α-α-Diphenylpyridon* (V), $C_{17}H_{13}NO$ (F. 267°, farbl. Krystallflitter, unl. in k. A. u. W.) entsteht. Die neue Diphenylpyroncarbonsäure giebt schon beim Stehen mit konz. wss. Ammoniak zunächst ein beständiges Ammonsalz, dann aber Derivate des Pyridons. Beim Lösen der Diphenylpyroncarbonsäure in k. alkoh. Ammoniak blieb eine Substanz von ungefähr der Zus. der *Diphenylpyridoncarbonsäure* (VI) (F. 237—240°) ungelöst zurück:

V.



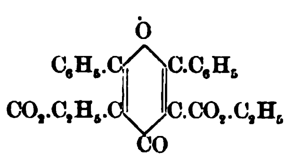
VI.



(B. **23**. 3726—36. 12/1. [24/12. 90.] Zürich. Chem. Lab. d. Polyt. [Prof. A. HANTZSCH].)

WACHTER.

Franz Feist, *Über Diphenylpyrondicarbonsäureester.* Vf. versuchte, entsprechend der Gewinnung von 2,6-Dimethylpyron, aus 2,6-Dimethylpyron-3,5-dicarbonsäureester (CONRAD u. GUTHZEIT, B. **19**. 19) das in der vorigen Abhandlung: „Über Dehydrobenzoylessigsäure" beschriebene 2,6-Diphenylpyron aus dem analogen Diphenylpyrondicarbonsäureester zu gewinnen. Letzterer, bisher noch unbekannt, wurde aus Benzoylessigester durch Überführung in *Kupferbenzoylessigester*, C_6H_5.CO.CH.$^1/_2$Cu—CO_2.C_2H_5 (F. 180°, blaſsgrüne, seideglänzende Nädelchen aus Bzl., ll. in Chlf., CS_2) u. Kondensation des letzteren mit Phosgen dargestellt. Der *Diphenylpyrondicarbonsäureester:*



(F. 140° unter Zers., farblose Krystalle, ll. in Chlf., Bzl., Lg., h. A., sehr wl. in W.), wird selbst durch andauerndes Kochen mit verd. Schwefelsäure nicht verseift. Durch Alkali wird derselbe in Benzoësäure, Essigsäure, Acetophenon u. Kohlensäure zerlegt. Auch durch Kochen mit Barytwasser tritt eine Zers. ein, so daſs, wenn einmal die Indifferenz des Diphenylpyrondicarbonsäureesters überwunden ist u. Verseifung eintritt, die freie Dicarbonsäure nicht beständig ist und gleich in Verbb. einfacherer Art sich spaltet. Diphenylpyron konnte hierbei nicht erhalten werden. (B. **23**. 3736—39. 12/1. [24/12. 90.] Zürich. Chem. Lab. d. Polyt. [A. HANTZSCH.].)

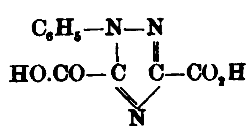
WACHTER.

Roland Scholl, *Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Isonitrosoketone.* Isonitrosoketone werden durch freies oder salzsaures Hydroxylamin in Glyoxime ver-

wandelt, bei Anwendung des Chlorhydrates zur Darstellung monalkylierter Glyoxime aus Ketonen mit endständiger Oximidogruppe veranlaſst die freiwerdende Salzsäure in Nebenreaktion die Bildung höhermolekularer, stickstoffärmerer Substanzen, deren Konstitution aufzuklären bleibt. Neben Methyl-, bezw. Phenylglyoxim entstehen aus Isonitrosoaceton, bezw. Isonitrosoacetophenon die Verbb. $C_8H_9N_3O_2$, Nädelchen aus sd. W., swl, l. in 500 Tln. sd. W., und $C_{16}H_{13}N_3O_2$, unl. in organ. Lösungsmitteln, l. in Natronlauge und heiſser Salzsäure, F. 207—211°. Letzterer Körper ist wahrscheinlich identisch mit dem von MÜLLER und PECHMANN (**89**. II. 914) beschriebenen, der F. 219° hat. (B. **23**. 2578—81. 12/1. [6/12. 90.] Zürich. HANTZSCH's Laboratorium.) WAGNER.

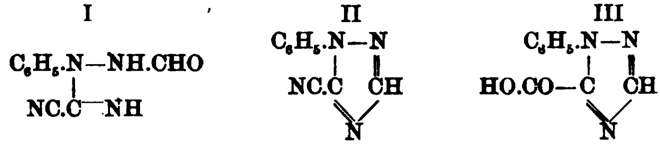
Otto Fischer u. Ludwig Sieder, *Über das o-Amido-p-ditolylamin. o-Amidoditolylamin*, $C_{14}H_{16}N_2$, aus o-Nitroditolylamin (H. II. 336) mit Sn u. HCl, Prismen aus h. Lg., F. 109°, $C_{14}H_{16}N_2 + (COOH)_2$, kl. in k. W., Nadeln aus h. W. u. aus A.; $C_{14}H_{16}N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, braunrote Krystalle aus h. A., Monacetylverb. $C_{16}H_{18}N_2O$, Prismen aus A., F. 126°; Sulfoharnstoff, $C_{15}H_{14}N_2S$, Prismen aus A., F. 270°, unl. in W., wl. in Lg., ll. in h. A. u. Bzl., o-Amidoditolylamin verbindet sich in bekannter Weise mit Aldehyden zu Anhydrobasen: Verb. mit Benzaldehyd $C_{21}H_{20}N_2$, Nadeln aus A., F. 156°, $(C_{21}H_{20}N_2)_2H_2PtCl_6$, orangefarbene Krystalle aus h. A., F. 271°, $C_{21}H_{20}N_2.HAuCl_4$, goldgelbe Nadeln aus h. A., Verb. mit Salicylaldehyd, $C_{21}H_{20}N_2O$, gelbe Krystalle aus A., wl. in W., Ä., Lg., ll. in Bzl., F. 160°, Verb. mit o-Nitrobenzaldehyd, $C_{21}H_{19}N_3O_2$, gelbe Krystalle aus A., F. 113°. Durch Oxydation der Base mit $FeCl_3$ entsteht eine blutrote Farblösung, aus der ein eisenhaltiger Nd. sich absetzt. Er wird mit Bzl. ausgekocht, nach dessen Verdunsten hinterbleibt die Verb. $C_{28}H_{27}N_3O$, granatrote Krystalle mit gelbgrünem Schimmer, F. 188°, zll. in Bzl., Toluol, sd. A., wl. in Lg., W. zers. die Salze, $(C_{28}H_{27}N_3O)_2H_2PtCl_6$, rote Nadeln aus A. Von dem Oxydationsprod. des o-Phenylendiamins unterscheidet sich diese Base durch den Mangel an Fluorescenz der Lsgg., sie scheint einer neuen Klasse von Verbindungen anzugehören, ebenso das Oxydationsprod. aus m-p-Toluylendiamin, $C_{14}H_{15}N_3O$, braunrote Blättchen aus Holzgeist, F. 246—247°. (B. **23**. 3798—3802. 12/1. [31/12. 90.] Erlangen. Univ.-Lab.) WAGNER.

J. A. Bladin, *Über die Oxydation der Phenylmethyltriazolcarbonsäure. II. — Phenyltriazoldicarbonsäure und die Konstitution der α-Phenyltriazolcarbonsäure.* Wie schon mitgeteilt (**90**. II. 301), bildet sich bei der Oxydation der Phenylmethyltriazolcarbonsäure mit Kaliumpermanganat in verd. Kalilsg. u. vorsichtigem Zusatze von Salzsäure das saure Kaliumsalz der Phenyltriazoldicarbonsäure:



Die letztere selbst in freiem Zustande rein zu erhalten, gelang wegen der leichten Zersetzlichkeit derselben in CO_2 u. α-Phenyltriazolcarbonsäure (F. 184° unter Gasentw., glatte, glänzende Nadeln) nicht. Die Zersetzung der Dicarbonsäure erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur, u. selbst die Salze, z. B. das *saure Kaliumsalz*, das *Kaliumammoniumsalz* (Z. beim Kochen mit W.), das *Silbersalz*, $C_6H_5.C_2N_3(CO_2Ag)_2 + {}^1/_2 H_2O$ (?) (Z. 100°, weiſse, amorphe Nadeln, wl. in W.), das *Kupfersalz*, $C_6H_5.C_2N_3(CO_2)_2Cu + 4H_2O$ (Z. zum Teil bei 100°, blaue Nadeln, wl. in W.), die *Calcium-* u. *Bariumsalze* (ll. in W., Z. beim Umkrystallisieren), werden leicht zersetzt. Beständig sind das *neutrale Kaliumsalz* (ll. in W.), der *Dimethylester*, $C_6H_5.C_2N_3(CO_2.CH_3)_2$ (F. 167° ohne Zers., biegsame Nadeln, resp. weiſse Blätter aus A., ll. in Ä., A.), der *Diäthylester*, $C_6H_5.C_2N_3(CO_2.C_2H_5)_2$ (F. 81,5°, feine, biegsame Nadeln aus Ä. durch Lg.-Zusatz, ll. in Ä., A., Bzl., wl. in Lg.). — Die Konstitution der α-Phenyltriazolcarbonsäure ergiebt sich nicht aus ihrer Bild. aus der Phenyltriazoldicarbonsäure. Die Aufklärung gelang aber dem Vf. durch Darst. der Säure auf

einem zweiten Wege, indem das durch Kochen von Dicyanphenylhydrazin mit überschüssiger Ameisensäure erhaltene Prod., wahrscheinlich die *Formylverbindung des Dicyanphenylhydrazins* (I) (B. **18**. 1549), beim Kochen mit Kalilauge nach vorhergehender Kondensation zu *Phenylcyantriazol* (II) die *α-Phenyltriazolcarbonsäure* (III) (F. 184_0 unter starker Gasentw., farblose Nadeln) lieferte:



(B. **23**. 3785—89. 12/1. [27/12. 90.] Upsala. Univ.-Lab.) WACHTER.

A. Pinner, *Notizen über Imidoäther und deren Derivate.* 1. Beim Erwärmen (10 Stdn. im Wasserbade) von freiem Benzimidoäther, $C_6H_5.C(NH)OC_2H_5$, mit Acetessigäther entsteht *Phenylmethyloxypyrimidin*, $C_6H_5.C<^{N-C.CH_3}_{N-C.OH}>CH$ (F. 216°, identisch mit dem aus Benzamidin u. Acetessigäther erhaltenen Körper), wobei wohl ein Teil des Imidoäthers in Benzoësäureäther u. Ammoniak zerfällt, letzteres einen anderen Teil des Imidoäthers in A. u. Amidin umsetzt u. dieses sich dann mit Acetessigäther zu Oxypyrimidin kondensiert. 2. Eine äther.-alkoh. Lsg. von freiem Benzamidin giebt mit konz. Formaldehydlsg. außer geringer Kyanpheninausscheidung eine klare Lsg., aus welcher durch W. eine zähe M. (wahrscheinlich $CH_2[NHC(NH)C_6H_5]_2$) gefällt wird, welche durch verd. Salzsäure infolge der leichten Beweglichkeit der Imidogruppe schon bei gewöhnlicher Temperatur, durch W. beim Erwärmen in Ammoniak u. *Methylendibenzamid* (F. 219,5°, Prismen, wl. in h. W., h. A.) nach der Gleichung:

$$CH_2[NH.C(NH).C_6H_5]_2 + 2H_2O = CH_2(NH.CO.C_6H_5)_2 + 2NH_3$$

Zers. erleidet. 3. Hinsichtlich der Ätherifizierung der Oxypyrimidine fand Vf., daſs der Äthyläther des Dimethyloxypyrimidins entgegen der früheren Auffassung (**89**. II. 656) in seiner Konstitution verschieden ist von dem Äthyläther des Phenylmethyloxypyrimidins. Beide werden durch Erhitzen (100°) der betr. Oxypyrimidine mit Kaliumhydrat u. überschüssigem Bromäthyl bereitet, zeigen aber auffallende Unterschiede im Verhalten ihrer wasserfreien, bromwasserstoffsauren Salze beim Erhitzen. Das Salz der phenylierten Base wird schon bei ca. 150° in Bromäthyl u. Phenylmethyloxypyrimidin (F. 216°) zers., während das Salz des Dimethyloxypyrimidinäthers sich erst bei über 250° bräunt u. erst bei weit höherer Temperatur verkohlt. Phenylmethyloxypyrimidinäther besitzt demnach die Formel I, der Dimethyloxypyrimidinäther die Konstitution II:



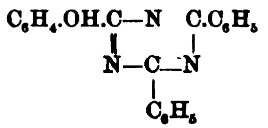
4. Hinsichtlich der Einw. aromatischer o-Oxysäureäther auf Amidine hatte Vf. gefunden (**90**. II. 693), daſs dieselbe z. B. zwischen Salicylsäureäther u. Benzamidin nach der Gleichung:

$$C_7H_5O_3.C_2H_5 + 2C_7H_5N_2H_3 = C_{21}H_{15}N_3O + NH_3 + H_2O + C_2H_6O$$

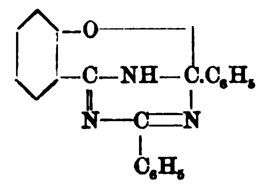
verläuft. Aus den Zersetzungsprodd. (Ammoniak, Benzamid, Benzoësäure, Phenol, Kohlensäure) der Verb. $C_{21}H_{15}N_3O$ beim Erhitzen (130—150°, Rohr) mit konz. Salzsäure ergiebt sich, daſs der Phenolsauerstoff bei obiger Rk. nicht durch Stickstoff

ausgetauscht wird. Ob die Kondensation unter Bild. von *Oxykyanmethin* (I) erfolgt, wofür die grofse Beständigkeit der Verb., wogegen aber die Unlöslichkeit in Natronlauge spricht, oder ob eine bei o-Verbb. so leichte Ringschliefsung auf Kosten des Hydroxylwasserstoffes erfolgt u. dem Körper $C_{21}H_{15}N_3O$ dann die Konstitution (II) zukommt:

I



II



soll durch weitere Verss. festgestellt werden. 5. Pyrimidine des Tolenylamidins, erhalten durch Rk. (gewöhnl. Temp., 14 Tage) der Lsg. von salzs. Tolenylamidin in $50^{\circ}/_{0}$ ig. A. mit β-Ketonsäureäther: a. *p-Tolylmethyloxypyrimidin* (**88.** 1333); b. *p-Tolylmethyläthyloxypyrimidin* (III) (F. 218°, Nadeln, l. in h. A.), mittels Äthylacetessigäther; c. *p-Tolylmethylbenzyloxypyrimidin* (IV) (F. 240°, Nadeln, unl. in W., wl. in sd. A., l. in Pyridin); d. *p-Tolylphenyloxypyrimidin* (V) (F. 290°, Nadeln, unl. in W., wl. in sd. A., l. in Pyridin):

III: $C_7H_7.C<\begin{matrix}N-C.CH_3\\N-C-OH\end{matrix}>C.C_2H_5$

IV: $C_7H_7.C<\begin{matrix}N-C.CH_3\\N-C.OH\end{matrix}>C.CH_2.C_6H_5$

V: $C_7H_7.C<\begin{matrix}N-C.C_6H_5\\N-C.OH\end{matrix}>CH.$

(B. **23.** 3820—26. 12/1. [29/12. 90.] Berlin.) WACHTER.

R. Hirsch, *Über eine neue Synthese mittels Diazoverbindungen.* Phenol, welches durch Zusatz von $10^{\circ}/_{0}$ W. verflüssigt ist, entzieht Lsgg. von Diazobenzolchlorid dieses, in der Lsg. ist dann wahrscheinlich Diazooxybenzol, $C_6H_5.N.N.C_6H_4OH$, enthalten, welches nach Formel u. Bildung dem Diazoamidobenzol entspricht. Erhitzt man die Lsg., so tritt rasch, langsam in der Kälte, Zers. ein. Am besten wird ein Teil ($^1/_{10}$) am Rückflufskühler auf dem Wasserbade bis zur eintretenden Rk. erhitzt und diese durch Zugabe der übrigen Lsg. ruhig unterhalten. Schliefslich erwärmt man auf 100°. Man trennt dann von der geb. wss. Schicht, wäscht mit Kochsalzlsg. und fraktioniert. Das über 200° sd. wird in dem doppelten Gew. h. Toluol gel. mit warmer $10^{\circ}/_{0}$iger wss. Natronlauge wiederholt geschüttelt. Ungelöst bleibt Diphenyläther, $C_6H_5.O.C_6H_5$, wahrscheinlich auch $C_6H_5.C_6H_5.O.C_6H_5$, also Phenoxydiphenyl. Im NaOH-Auszuge sind *o- und p-Oxydiphenyl*, $C_6H_5.C_6H_4.OH$, enthalten, dem Gewichte nach die Hälfte des angewandten Anilins. Auch die Homologen des Anilins, ferner Benzidin, Naphtylamin können zur Rk. verwendet werden, statt Phenol auch die drei Kresole. Das Verfahren ist patentiert. (B. **23.** 3705—10. 12/1. [13/12. 90.] Kirkheaton color works. Huddersfield.) WAGNER.

Karl Eicker, *Zur Kenntnis der Phenazine.* In Ergänzung der Synthese des Amidonaphtophenazins aus Benzolazo-α-naphtylamin und o-Phenylendiamin (**90.** II. 654) hat Vf. einige analoge Verss. gemacht. I. *α-Äthylamido-α-naphtophenazin*, $C_{18}H_{15}N_3$, gelbe Nädelchen, F. 169°, unl. in W. und Alkali, wl. in Ä., Bzl., k. A., swl. in Chlf., l. in konz. Mineralsäuren mit grüner Farbe, erhalten aus o-Phenylendiamin und Benzolazoäthyl-α-naphtylamin, $(C_{18}H_{15}N_3)_2H_2PtCl_6$, scharlachrote, mkr. Nädelchen, unl. in W. u. Ä., wl. in A., $C_{18}H_{15}N_3HAuCl_4$, rotes Pulver, wl. in A., $C_{18}H_{15}N_3.HNO_3$, braunrote Nadeln aus sd. A., wl. in W., Acetat, $C_{20}H_{17}N_3O$, strohgelbe Rhomboeder aus Eg.; α-Hydroxynaphtophenazin (B. **23.** 2787) entsteht aus der

Base beim Erhitzen mit HCl auf 175—180°; *α-Äthylamido-α-naphtotolazin*, $C_{19}H_{17}N_3$ aus Benzolazo-α-äthylamidonaphtalin und 1,3,4-Toluylendiamin, F. 182°, $C_{19}H_{17}N_3$. HNO_3, braunrote Nadeln, $(C_{19}H_{17}N_3)_2H_2PtCl_6$, scharlachrote Nadeln, kl. in W. und Ä., besser in sd. A., $C_{19}H_{17}N_3.HAuCl_4$, scharlachrotes Pulver, wl. in A., unl. in W., *α-Phenylamido-α-naphtophenazin*, $C_{22}H_{17}N_3$, aus m-p-Toluylendiamin und Benzolazo-α-phenylnaphtylamin, messinggelbe Nadeln aus sd. A., F. 214°, die Lsgg. sind gelbrot mit starker gelbgrüner Fluoreszenz. konz. Mineralsäuren lösen mit grüner Farbe, $(C_{22}H_{17}N_3)_2H_2PtCl_6$, mkr. dunkelrote Nadeln, swl. in A., unl. in W., *α-Dimethylamido-α-naphtophenazin*, $C_{18}H_{15}N_3$, aus o-Phenylendiamin und Benzolazodimethyl-α-naphtylamin, bräunlich gelbe Nadeln aus A., F. 221°, mit gelbroter Farbe und gelbgrüner Fluoreszenz, wl. in Ä., Lg., l. in Bzl., Toluol., k. A., konz. HCl und H_2SO_4, l. mit grüner Farbe, $(C_{18}H_{15}N_3)_2H_2PtCl_6$, bräunlichrote Nädelchen, kl. in W., wl. in A., $C_{18}H_{15}N_3.HAuCl_4$, braunrote Nadeln, *α-Dimethylamido-α-naphtotolazin*, $C_{19}H_{17}N_3$, aus m-p-Toluylendiamin u. Benzolazo-α-dimethylnaphtylamin, bräunlichgelbe Nadeln aus sd. A., $(C_{19}H_{17}N_3)_2H_2PtCl_6$, kl. in W., swl. A., bräunlichrote Nadeln, $C_{19}H_{17}N_3$. $HAuCl_4$, bräunlichrote Nadeln. (B. **23**. 3803—10. 12/1. [31/12. 90.] Erlangen. Univ.-Lab.) WAGNER.

M. Dittrich, *Über einige Äther der Benziloxime.* α- u. β-Benzildioxim liefern bei der Alkylierung je 2 Äther, deren Isomerie noch auf anderen Ursachen beruhen mufste, als die der Oxime selbst. Verfasser untersuchte den Verlauf der Methylierung bei γ-Benzilmonoxim und den Benzilmonoximen. Aus γ-Benzildioxim entsteht der bei 157° schm. Methyläther des β-Benzildioxims, der isomere Äther konnte nicht nachgewiesen werden. Die beiden Benzilmonoxime liefern je einen Methyläther: *α-Benzilmonoximmethyläther*, $C_{15}H_{13}O_2N$, Blättchen aus verd. A., *γ-Benzilmonoximmethyläther*, $C_{15}H_{13}O_2N$, Prismen aus A., F. 64—65°, K_{40}. 219—220, beide verbinden sich nicht mit HCl, beide sind l. in k. A. u. k. Eg., ll. in h. A. u. in h. Eg., ll. in Ä., Chlf. Lg., Bzl., CS_2. Konz. Salzsäure verändert die Äther beim K. in offenem Gefäfse nicht, im Rohr wird durch HCl der α-Äther in den γ-Äther umgelagert.

Die Isomerie der Atherpaare der Benziloxime beruht nicht auf Verschiedenheiten des Molekulargewichtes, Prüfung im BECKMANN'schen Apparate ergab dieselben molekularen Erniedrigungen. Da BECKMANN gefunden hat, dafs bei der Esterifizierung des Benzaldoxims neben Äthern des Aldoxims auch solche des Isooxims entstehen, so konnte diese Art der Isomerie in der Isonitrogruppe den verschiedenen Ester der Benziloxime zu Grunde liegen. Hydrolytische Spaltung behufs Gewinnung verschiedener methylierter Hydroxylamine schien aussichtslos nach den Erfahrungen bei den Benzyläthern, deshalb wurde der Versuch zur Synthese gemacht. Hier zeigte sich, dafs aus α-Methylhydroxylamin der γ-Benzilmonoximmethyläther entsteht, β-Methylhydroxylamin wirkt nicht auf Benzil in saurer Lsg., in alkal. wird es zersetzt. Ferner wurde durch Einw. von Benzylhydroxylamin auf den Benzyläther des γ-Benzilmonoxims, welcher selbst aus β-Benzylhydroxylamin und Benzil entsteht, der Dibenzyläther des α-Benzildioxims gewonnen. Dieser sowohl als der durch Umlagerung ohne Änderung der Isonitrosogruppe entstehende β-Benzildioximdibenzyläther enthalten also zweimal die normale Isonitrosogruppe =N.OH. Aus β-Benzylhydroxylamin und α-Benziloximbenzyläther konnten die isomeren Äther nicht gewonnen werden.

Um über eine vorliegende verschiedene Bindung des Stickstoffes Aufschlufs zu erhalten, wurde das Verhalten zu Jodmethyl geprüft; von den beiden Dimethyläthern des α-Benzildioxims wurde der eine, mit HCl sich nicht verbindende, also zwei normale Isonitrosogruppen enthaltende nicht verändert, der andere, mit HCl sich verbindende, wird durch JCH_3 in den Methyläther des α-Benzilmonoxims verwandelt Jodwasserstoff spaltet diesen zweiten Dimethyläther, in dem man eine normale und

eine anormale $\left(C\begin{smallmatrix}O\\ |\\ N-CH_3\end{smallmatrix}\right)$-Gruppe annehmen kann, ebenfalls, Methylamin war nicht unter den Spaltungsprodd. nachzuweisen.

Versuche, eine Isonitrosogruppe aus den Oximen abzuspalten, ergaben, dafs Amylnitrit in der Kälte aus α- und aus γ-Monoxim Benzil bildet, aus α-Dioxim entsteht β-Dioxim, aus diesem ein noch zu untersuchendes Oxydationsprod. (B. **23**. 3589—408. 12/1. [1/12. 90.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Samuel C. Hooker u. **W. H. Greene**, *Über einige Derivate der Lapachosäure.* Die Umwandlung der Lapachosäure in Lapachon durch Einw. konz. Mineralsäuren findet wahrscheinlich unter intermediärer Bildung von Oxyhydrolapachosäure statt.

$$C_{10}H_4\begin{smallmatrix}\diagup O_2\\ -CH{=}CH.C_3H_7\\ \diagdown OH\end{smallmatrix} + H_2O = C_{10}H_4\begin{smallmatrix}\diagup O_2\\ -CH_2-CH(OH).C_3H_7\\ \diagdown OH\end{smallmatrix} =$$

Lapachosäure. Oxyhydrolapachosäure.

$$C_{10}H_4\begin{smallmatrix}\diagup O_2\\ -CH_2-CH-C_3H_7\\ \diagdown O\text{———}\end{smallmatrix} + H_2O.$$

Lapachon.

Es gelingt leicht, das Lapachon umgekehrt in die Oxyhydrolapachosäure überzuführen, wenn man es in Kali in der Wärme l. u. die Lsg. mit einem Überschufs von Essigsäure vers. Es scheidet sich ein gelbes Öl aus, welches nach einiger Zeit zu einer gelben krystallinischen M. erstarrt; die Substanz ist *Oxyhydrolapachosäure*, F. 125°. Sie fällt auch aus, wenn man die alkal. Lsg. des Lapachons mit HCl vers., verwandelt sich aber durch einen Überschufs an letzterer in Lapachon. Die Säure bildet ein Bariumsalz mit einem Molekül W., ein wasserfreies Kalksalz u. ein noch nicht genügend rein dargestelltes Silbersalz. (Proc. of the Franklin-Inst. 1890. Dez. 112—16; Sep. v. Vff.) BODLÄNDER.

Sigmund Stransky, *Über Veratrin.* Bei Unterss. des Veratrins, welche Vf. gegenwärtig fortzusetzen nicht im stande ist, wurden folgende Beobachtungen gemacht: Das nach der Methode von SCHMIDT u. KÖPPEN (A. **185**. 224) gereinigte Alkaloid ist ll. in w. Xylol u. Glycerin, k. Anilin, CS_2, Essigäther, zerfliefslich in Aceton, Chlf., Amylalkohol, wl. in w. PAe., aus welchem es sich in der Kälte wieder ausscheidet. In Übereinstimmung mit BOSETTI (Ar. **1883**. 81), nach welchem das käufliche Veratrin ein Gemenge von krystallisierbarem Veratrin (unl. in W.) u. Veratridin (l. in W., fällbar durch Ammoniak aus saurer Lsg.) ist, erhielt Vf. durch Kochen des käuflichen Veratrins mit alkoh. Kalilauge das Basengemenge von Cevidin u. Veratroïn, ein hellgelbes Harz, welches bei der Destillation mit wss. Kalilauge ein gelbes Öl von intensivem Geruche nach Homologen des Pyridins lieferte. Letzteres färbte sich mit Salzsäure tiefviolett (Pyrrolrot?) u. gab mit Platinchlorid *Monomethylaminchloroplatinat* (gef. 41,6% Pt, 44,53% Cl) (rubinrote Rhomboeder aus sd. W.). — Aus der von den Basen befreiten Fl. wurden *Veratrumsäure*, $C_9H_{10}O_4$ (F. 179,5°), u. *Angelikasäure* (letzteres als Calciumsalz, $Ca(C_5H_7O_2)_2$, bestimmt) isoliert. Die Destillation des Veratrins mit Zinkstaub ergab ein braunes Öl von aromatischem Geruche, das durch Salzsäure in ein mit Wasserdämpfen übergehendes, gelblichbraunes Öl (Geruch nach Veratrol, keine Veratrolrkk., unl. in Kalilauge) u. in stickstoffhaltige Substanzen (Geruch nach Homologen des Pyridins) getrennt wurde. Die Oxydation des Veratrins mit Kaliumpermanganat lieferte Spuren von Oxalsäure. (MCh. **11**. 482—85. 30/12. [9/10. 90.].) WACHTER.

Georg König, *Beiträge zur Kenntnis der Alkaloide aus den Wurzeln von Sanguinaria canadensis und Chelidonium majus.* Die Wurzeln der in Nordamerika

wachsenden Sanguinaria canadensis u. ebenso das aus ihnen dargestellte Sanguinarin des Handels enthalten nicht ein einziges, sondern mehrere Alkaloide. In größter Menge vorhanden ist das mit Säuren citronengelbe Salze gebende *Chelerythrin*, in geringerer das *Sanguinarin*, dessen Salze rot sind, ferner *γ-Homochelidonin* und *Protopin*. Das *Chelerythrin* krystallisiert mit einem Molekül Krystallalkohol, welcher bei 150° aus dem festen Salze noch nicht entfernt wird; die Formel ist $C_{21}H_{17}NO_4 + C_2H_6O$, F. 203°. Es ist identisch mit einem aus dem Schöllkraut, Chelidonium majus, vom Vf. dargestellten Alkaloid, wie sowohl durch das Verhalten der Base, als der Salze erwiesen wurde. Das Golddoppelsalz, $C_{21}H_{17}NO_4.HCl.AuCl_3$, hat F. 233°, das Platindoppelsalz hat die Formel $(C_{21}H_{17}NO_4.HCl)_2PtCl_4$. Das salzsaure Salz krystallisiert aus wss. Lsg. mit 5 Mol. W. $C_{21}H_{17}NO_4.HCl + 5H_2O$, aus alkoh. mit 4 Mol. Wasser. Dem Chelerythrin in seinem Verhalten sehr ähnlich ist das *Sanguinarin*, welches ebenfalls mit Krystallalkohol krystallisiert; $C_{20}H_{15}NO_4 + {}^1/_2 C_2H_6O$, F. 211°. Dasselbe unterscheidet sich vom Chelidonin durch einen Mindergehalt an CH_2 und scheint ein niederes Homologes desselben zu sein. Dargestellt wurden das Golddoppelsalz, $C_{20}H_{15}NO_4.HCl.AuCl_3$, das Platindoppelsalz, $(C_{20}H_{15}NO_4.HCl)_2PtCl_4$, das salzsaure Salz, $C_{20}H_{15}NO_4.HCl + 5H_2O$ u. das Nitrat, $C_{20}H_{15}NO_4.HNO_3 + H_2O$. Das vom Vf. als *γ-Homochelidonin* bezeichnete Prod. ist vielleicht identisch mit dem von SELLE (**90**. I. 220) aus Chelidonium majus gewonnenen *β*-Homochelidonin; es hat F. 169° u. wahrscheinlich die Zus. $C_{22}H_{21}NO_4$. Das Verhalten gegen die Alkaloidreagenzien ist genau das gleiche, wie das der Base aus Chelidonium majus. Das vierte Alkaloid, *Protopin*, wurde sowohl aus Chelidonium majus, als aus Sanguinaria canadensis als aus Opium dargestellt u. erwies sich bei allen Darstellungsarten als identisch. Es hat F. 204° und die Zus. $C_{20}H_{17}NO_5$; das Platindoppelsalz hat die Formel $(C_{20}H_{17}NO_5.HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$, das Golddoppelsalz, F. 182°, die Formel $C_{20}H_{17}NO_5.HCl.AuCl_3$, das salzsaure Salz, $C_{20}H_{17}NO_5.HCl$ krystallisiert in zwei verschiedenen Formen; die unters. Krystalle waren wasserfrei. (ZHa. **63**. 369—426. Lab. von E. SCHMIDT.) BODLÄNDER.

Erich Harnack, *Studien über das sog. aschefreie Albumin*. Vf. macht weitere Mitteilungen über diesen Gegenstand, bezüglich dessen wir auf **90**. I. 125. 395, sowie auf **91**. I. 147 verweisen. Das Albumin ist eine Säure u. rötet deutlich amphigen, reagierendes Lackmuspapier, es gleicht darin anderen, kompliziert zusammengesetzten, organischen Säuren, daß seine Salze mit Alkalien in W. auch bei Ggw. von Neutralsalzen l. sind, die Salze mit schweren Metallen dagegen nicht. In dem Hühnereiweiß findet sich das Albumin als basisches Salz, in Verb. mit einem Überschusse von Basen, namentlich von alkal. Erden. Vf. giebt weitere Vorschriften zur Darst. und berichtet über Verss., Verbb. des Albumins im krystallisierten Zustande zu erhalten. In dieser Hinsicht kann Vf. die Erfahrungen von HOFMEISTER (**89**. II. 1050) bestätigen. Es gelingt ohne Schwierigkeiten, schön krystallisierte Verbb. des Albumins mit schwefelsaurem Ammoniak zu erhalten, aber diese Verbb. sind alle sehr eiweißarm und enthalten nur etwa 5% Albumin. Eiweißreichere konnten bisher nur amorph erhalten werden, ebenso das reine Albumin, obgleich sich Vf. vielfach bemüht hat, dasselbe aus wss. Lsgg. krystallisiert zu erhalten. In physiologischer Beziehung sind namentlich die Lösungsverhältnisse von Interesse. Wichtig ist hier die Thatsache, daß das freie, mit sauren Eigenschaften begabte Albumin der Quellung in reinem destillierten W. vollkommen fähig ist und daher eine scheinbare Lsg. bildet. Erwärmung begünstigt diesen Vorgang der Quellung. Aus dieser Lösung wird es ähnlich manchen anderen Kolloiden durch Neutralsalzlsgg. und durch die meisten Mineralsäuren gefällt, unl. im Überschusse des Fällungsmittels. Bei den Fällungen findet indes nicht etwa eine chemische Veränderung des Albumins statt, keine Überführung in unl. Modifikation, vielmehr ist der Nd. nach Filtrieren u. Auswaschen in destilliertem W. l. Die Fällbarkeit des freien Albumins aus seiner wss. Lsg. durch

Neutralsalze oder Säuren wird durch Alkalien aufgehoben. Durch seine Vereinigung mit Basen wird demnach das Albumin in gewissem Sinne löslicher gemacht. Ganz im Gegensatze hierzu gewinnt es durch seine Verb. mit Basen zugleich die Eigenschaft, bei Einw. höherer Temperatur in ungel. und unl. Zustand überzugehen. Vf. bespricht die etwaige Bedeutung dieses Verhaltens des Albumins für die Lebensvorgänge. (B. **23**. 3745—52. [Dezember] 90. Halle.) SACHSSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Ubaldo Mussi, *Kradin, ein neues Verdauungsferment.* Vf. fand dieses neue Ferment in dem Milchsafte des Feigenbaumes Ficus carica (κραδη im Griechischen, daher der Name Kradin), welchem man schon im Altertum verdauende Eigenschaften zugesprochen hat. Der Milchsaft wurde zunächst filtriert u. der Rückstand auf dem Filter ausgewaschen. Das Filtrat reagierte sauer u. verdaute Fibrin. Es wurde im Vakuum auf ein kleines Volum eingedampft u. mit A. gefällt, der Nd., mit W. ausgewaschen, hinterliefs eine unl. Substanz. Das in wss. Lsg. gehende erwies sich als vegetabilische Eiweifssubstanz. Der in W. unl. Rückstand l. sich leicht in W., das eine Spur Säure oder Alkali enthielt, u. diese Lsg. zeigte gegen Fibrin Verdauungsvermögen und enthält das Kradin. Dasselbe bildet eine amorphe, dunkelgelbe, halb durchscheinende M., welche leicht zerreiblich ist, es l. sich nicht in W., quillt aber damit auf und verteilt sich beim Schütteln darin zu einer milchigen Fl. In A., Ä. und anderen ähnlichen Lösungsmitteln ist die Substanz unl., in verd. Säuren u. Alkalien, wie erwähnt, ll. Sie ist optisch aktiv, u. zwar schwach rechtsdrehend. Beim Erhitzen tritt Schmelzung ein, es entwickelt sich Geruch nach verkohlendem Horn, und die Dämpfe reagieren ammoniakalisch. Die wss. Lsg. wird nicht mehr durch A. gefällt u. durch Erhitzen nicht koaguliert, aber durch Kochen leicht getrübt. Fleisch, Fibrin, Caseïn, gekochtes u. koaguliertes Eiweifs, vegetabilisches Glutin, Legumin etc. werden energisch gelöst, auf Stärke ist das Kradin ohne Einw. Die verdauende Wirkung ist stärker, wenn man mit HCl ansäuert, wodurch das Kradin in seinem Verhalten sich dem animalischen Pepsin nähert. Wendet man statt der Salzsäure eine mit antiseptischen Eigenschaften begabte Säure, wie Borsäure, Salicylsäure oder Carbolsäure an, so wird die Verdauung des Fibrins langsamer. Bei Zusatz von Alkalien statt der Säuren zeigt das Kradin das gleiche Verdauungsvermögen. Das Fibrin scheint bei Ggw. dieses Fermentes eine wirkliche Peptonisation zu erleiden. (Or. **13**. 364—69. November 1890.) SACHSSE.

Behring, *Über Desinfektion, Desinfektionsmittel und Desinfektionsmethoden.* Im ersten Kapitel dieser ausführlichen Arbeit erläutert Vf. die „allgemeinen Anforderungen an ein Desinfektionsmittel.“ Eine Desinfektion ist nur dann als thatsächlich erfolgt anzusehen, wenn die in Frage kommenden spezifischen Infektionsstoffe zerstört sind, also speziell bei Bakterienkrankheiten die Bakterien und ihre Dauerformen in dem Desinfektionsobjekt getötet sind. Da das Infektionsmaterial vieler ansteckender Krankheiten (Typhus, Cholera, Diphtherie, wahrscheinlich auch Ruhr, der meisten Wundinfektionskrankheiten) keine Sporen enthält, so können mit vollständigem Vertrauen auch solche Mittel Verwendung finden, welche der Anforderung, die widerstandsfähigsten Bakterienkeime zu töten, nicht entsprechen, wenn sie nur die im speziellen Falle in Frage kommenden Infektionskeime mit Sicherheit vernichten.

A. Als Objekt zur Prüfung der „Desinfektion von sporenfreiem Infektionsmaterial“ kann man den asporogenen Milzbrand mit Vorteil benutzen. Zunächst mufs man bei der Prüfung von Desinfektionsmitteln auch fragen, welcher Minimalzusatz derselben, u. welche Dauer der Einw. notwendig ist, um die Desinfektion zu vollziehen. Vf. beschreibt das Verfahren der Prüfung, indem er das Sublimat als Beispiel anführt

(**90.** I. 326; Geppert, **90.** I. 911). Man darf aus der Leistungsfähigkeit in dem einen Medium auf die in einem von anderer chemischer und physikalischer Beschaffenheit keineswegs einen Schluſs ziehen. Vor allem spielt die chemische Zus. des Mediums, in dem die Bacillen zu töten sind, eine wichtige Rolle, denn die Sublimatwirkung wird um so mehr beeinträchtigt, je mehr organische Substanzen, u. besonders je mehr koagulierbare Eiweiſskörper im Desinfektionsobjekt vorhanden sind. Überall wo man $HgCl_2$-Lsgg. haltbarer machen will, ist der Zusatz von NaCl oder KCl sehr empfehlenswert (5 KCl auf 1 $HgCl_2$). Nur solche Hg-Verbb., welche, wie das Cyanid, mit Alkalien keinen Nd. geben, bedürfen zu ihrer Lsg. keines Salzzusatzes. Wenn man von der Haltbarkeit der Hg-Präparate und ihrer Lsgg. absieht, ist es ziemlich gleichgültig, welches Präparat wir für Desinfektionszwecke anwenden, wenn wir nur im stande sind, es in Lsg. zu bringen. Dagegen verdient die Thatsache eine ganz besondere Aufmerksamkeit, daſs jede Hg-Lsg. viel weniger wirksam ist in eiweiſshaltigen, als in eiweiſsfreien Fll., u. daſs überhaupt die chemische Beschaffenheit des Desinfektionsobjektes von groſsem Einflusse ist. Je kürzer die Einw. eines Mittels ist, um so gröſser muſs die Menge desselben zur Erreichung desselben Desinfektionseffektes sein; letzterer ist um so energischer, je höher die Temperatur ist, bei welcher man das Desinfektionsmittel einwirken läſst. So werden nach (noch nicht publizierten) Verss. Hünermann's Milzbrandbacillen und Cholerabacillen unter bestimmten Versuchsbedingungen schon bei 1 : 100 000 getötet, wenn das $HgCl_2$ bei 36° C. einwirkt, während dasselbe Resultat bei 3° erst bei einem $HgCl_2$-Gehalt von 1 : 25 000 erreicht wird. Dagegen ist die entwickelungshemmende Wirkung (wenigstens bei den Bakterien, die zu ihrem Wachstum höherer Temperaturgrade bedürfen), um so geringer, je mehr sich die Temperatur der Brutwärme nähert. Beim Temperaturoptimum, das für verschiedene Bakterien verschieden ist, werden nämlich wachstumsschädigende Faktoren leichter überwunden. Ferner, je weniger Bakterien vorhanden sind, um so geringer ist ceteris paribus die zur Desinfektion notwendige Menge eines Mittels. Schlieſslich ist auch die Herstammung u. das Alter der Kulturen, der Umstand, ob vor dem Desinfektionsvers. bereits andere schädigende Momente eingewirkt hatten, von nicht zu unterschätzender Bedeutung bei der Prüfung von Desinfektionsmitteln.

Vf. hat nun nach diesen Prinzipien eine ganze Reihe von chemischen Stoffen auf ihre Desinfektionskraft hin geprüft.

I. Metallsalze: Von diesen hat das $AgNO_3$, das Goldkaliumcyanid starke Wirkung, ebenso das Thalliumcarbonat, demnächst Cu-, Pd- und Pt-Verbb., dagegen besitzen Iridium, Sn-, Zn- u. Eisen sehr geringen desinfizierenden Wert (**90.** I. 326).

II. Alkalien und Säuren: Unter diesen verdient der Kalk besondere Beachtung. Hierbei, wie bei anderen stark alkal. reagierenden Hydraten hat sich gezeigt, daſs es ziemlich gleichgültig ist, ob wir es mit eiweiſshaltigen oder mit eiweiſsfreien Fll. zu thun haben, daſs jedoch die Art der zu vernichtenden Bakterien für den Desinfektionseffekt eine wesentliche Rolle spielt. Vor allem aber hat sich die Thatsache ergeben, daſs der Alkaleszenzgrad, wenn er durch NH_3 oder NH_4-Salze verursacht ist, um das 3—5 fache höher sein kann, ehe eine Desinfektion eintritt, als wenn die Alkalität durch Natronlauge, Kalilauge oder durch fixe Alkalicarbonate bedingt wird. Das neutrale $BaCl_2$ und $CaCl_2$ ist viel stärker wirksam, als das KCl und NaCl; das LiCl, LiBr u. Li_2SO_4 besitzt einen achtmal so groſsen Desinfektionswert wie das $CaCl_2$ u. $BaCl_2$ u. einem 40 mal so groſsen als das NaCl u. KCl (vgl. de Freytag, **90.** II. 449). Kohlensaure Alkalien besitzen die Kraft, bei 1 : 400 Milzbrandbacillen zu töten, ähnlich verhalten sich die alkal. reagierenden Seifen. Diese und noch einige andere Verbb., welche durch die Veränderung der Rk. desinfizierend wirken, spielen wahrscheinlich eine groſse Rolle bei den in der Natur sich spontan vollziehenden Desinfektionen. Die von den einen Bakterien erzeugte Säuremenge u. die von den anderen produzierte Alkalimenge ist mitunter ganz erstaunlich groſs; aber gerade die

pathogenen Bakterien sind gegen stärkeren Säure- oder Alkaleszenzgrad der Nährböden sehr empfindlich, und deshalb mag es recht häufig vorkommen, daſs durch Gärungs- u. Fäulnisvorgänge u. durch die damit einhergehenden Veränderungen der Rk. ihnen ein Ende bereitet wird.

III. Unter den Mitteln aus der aromatischen Reihe behandelt Vf. die Carbolsäure, die Aufschlieſsung derselben z. B. des Steinkohlenteers mit konz. H_2SO_4, das Creolin, Lysol, die NOCHT'schen Carbolseifenlsgg. (**90.** I. 412), Thymol, Eucalyptol, Sozojodol und die Anilinfarbstoffe (Pyoktanine). Bezüglich des Lysols erwähnt der Vf., daſs der von SCHOTTELIUS (**90.** II. 887) dem Mittel vindizierte vergleichsweise so hohe Desinfektionswert der Carbolsäure u. dem Creolin gegenüber recht wesentlich eingeschränkt werden muſs.

IV. Vf. bespricht die in der Litteratur vorliegenden Angaben über die „flüssigen Desinfizienten, die in W. unl. oder wl. sind," z. B. Chlf.-W. (SALKOWSKI, **88.** 613; KIRCHNER, **90.** II. 398), ätherische Öle (CHAMBERLAND, **87.** 1259; CADÉAC und MEUNIER, **89.** II. 1030) u. A.

V. In W. unl. Körper im festen Aggregatzustande wirken gewöhnlich nicht antiseptisch u. desinfizierend. Dagegen zeigte MILLER, daſs metall. Gold antiseptisch wirke, dagegen unwirksam werde, sobald die verschiedenen Goldmodifikationen geglüht wurden. Auch gemünztes Gold, Silber, Kupfer und in sehr geringem Grade auch Nickel hat antiseptische Kraft. Typhus und Rotzbacillen werden durch das erstere nicht in ihrem Wachstum aufgehalten. Es scheint, als ob die Metalle in Spuren durch die Stoffwechselprodukte der Bakterien, welche in ihrem Wachstum gehindert werden, in Lsg. gehen.

VI. Von Desinfektionsmitteln in gasförmigem Zustande werden SO_2, die Chlor entwickelnden Verbb. (Chlorkalk, Natriumhypochlorid und Jodtrichlorid) besprochen.

B. In gleicher Weise, wie die Desinfektion sporenfreien Materials wird diejenige des sporenhaltigen besprochen. Bei Prüfung des Desinfektionswertes eines Mittels kommen die gleichen Momente: 1. Einfluſs des Mediums, in dem abzutötende Sporen enthalten sind, 2. die Dauer der Einw. des Mittels, 3. die Temperatur, bei der die Prüfung angestellt wird, 4. die Zahl der Sporen im Desinfektionsobjekt, 5. die von der Herkunft und Art der Sporen abhängige verschiedene Widerstandsfähigkeit derselben, in Betracht. In der nämlichen Reihenfolge wie unter A. werden die einzelnen Klassen der Desinfektionsmittel behandelt.

C. Die relative Giftigkeit der Desinfektionsmittel. In die Desinfektionspraxis sollen möglichst ungiftige Mittel eingeführt werden, d. h. sie sollen in derjenigen Dosierung und Anwendungsweise, in welcher sie in der Praxis in Frage kommen, Gesundheit u. Leben von Mensch u. Tier nicht gefährden. Solche Mittel giebt es viele, z. B. Creolin, Jodtrichlorid.

D. Über Desinfektion am lebenden Tier. Vf. ist es gelungen, Meerschweinchen, welche mit Mehrfachen derjenigen Kulturmenge von Diphtherie infiziert sind, als zur Tötung der Tiere innerhalb von 24 Stunden genügt, durch Jodtrichlorid mit groſser Sicherheit zu heilen (**91.** II. 237). Das Jodtrichlorid vermag auch solche Mengen giftiger sterilisierter Diphtheriekultur unschädlich zu machen, die für Kontrolltiere absolut tödlich sind, u. ist es daher wahrscheinlich, daſs seine therapeutische Leistungsfähigkeit auſser durch die bakterientötende Wirkung auch durch die giftzerstörende bedingt wird.

Vf. schlieſst seine eingehende Übersicht über die Desinfektionsmittel mit der Besprechung „der desinfizierenden Eigenschaften des tierischen Blutes innerhalb des Gefäſssystems." Die entwickelungshemmende und abtötende Wirkung des Rattenserums gegenüber Milzbrandbacillen erwiesen sich, wenn die Prüfung am Hammelserum vorgenommen wurde, ca. gleich einer 2%igen Carbolsäure- oder 1‰igen $HgCl_2$-Lsg. Die Kommabacillen der asiatischen Cholera bei allen Menschen u. die

Typhusbacillen bei den meisten untersuchten Personen werden vom Blut abgetötet (STERN, Z. klin. Med. 18. Heft 1 u. 2). Daher ist eine Infektion auf dem Wege durch die Blutbahn unmöglich. Dagegen gedeihen Streptokokken u. Staphylokokken nicht blofs auf Blut, sondern auch auf anderen Fll. mit bakterienfeindlichen Eigenschaften, wie pleuralen, perikordialen und peritonealen Transsudaten und Exsudaten, ebenso auf Hydrocellfl., ganz vorzüglich. Schliefslich erwähnt Vf. seiner mit KITASATO (91. I. 237) veröffentlichten Arbeit über die Immunisierung von Mäusen durch das Blut tetanusimmuner Kaninchen. Es gelang ferner, milzbrandinfizierte Mäuse dadurch vor dem Tode an Milzbrand zu schützen, dafs ihnen Rattenserum in die Bauchhöhle eingespritzt wurde. Es beruht diese Immunisierung auf einer Veränderung der chemischen Zus. des Blutes. (ZH. 9. 395—478. Januar. Hyg. Inst. Berlin.)

PROSKAUER.

M. W. Beyerinck, *Künstliche Infektion von Vicia Faba mit Bacillus radicicola.* Vf. suchte festzustellen, inwieweit die aus den Knöllchen von Vicia Faba gezüchteten Bakterien im stande sind, an steril kultivierten Fabapflanzen Knöllchen zu erzeugen, und welchen Einflufs das Fehlen oder die Ggw. N-haltiger Nährstoffe auf die Entstehung derselben ausübt. Die Pflanzen wurden in sterilisiertem Sande erzogen und erhielten in demselben sämtlich mineralische Nährstoffe, eine aber nur mit den letzteren Calciumnitrat u. eine andere Ammonsulfat. Zur Infektion der Pflanzen wurde eine in sterilisiertem Leitungswasser aufgeschlämmte Kultur von Bacillus radicicola var. Fabae benutzt, welche im Vorjahre aus Fabaknöllchen isoliert war. Die Wurzelbacillen waren den ganzen Winter auf Nährgelatine sehr üppig gewachsen, und es stand dadurch ein halbflüssiger Bakterienschleim mit zahllosen Schwärmern, abgestorbenen Stäbchen, einzelnen Bakteroiden und Sternen zur Verfügung. Nach erfolgter Infektion entwickelten sich an allen Pflanzen Knöllchen, die Ggw. oder das Fehlen von Calciumnitrat oder Ammonsulfat war auf die Infektion ohne Einflufs geblieben.

Vf. macht weitere Mitteilungen über Verss. bezüglich der Ernährung der fraglichen Bakterien. Wie er in einer dem Ref. nicht ganz klaren Weise hinzufügt, ist dies um so nötiger, weil er zweifelhaft geworden ist, bezüglich der Identität von B. radicicola mit den Organismen der „Bakterienschöpfung" der Knöllchen, welche letztere er deshalb von den Betrachtungen ausschliefst. Bezüglich der Ernährung von Bacillus radicicola wurde dann festgestellt, dafs auf Agar-Agar, worin sich nur Salze mit Rohrzucker vorfinden, das Wachstum stille steht, sobald die geringe Quantität assimilierbaren Stickstoffes verbraucht ist. Die Bindung des freien atmosphärischen N seitens der Wurzelbakterien findet deshalb unter diesen Umständen nicht statt. Allein man findet hier das Vermögen, die geringsten Spuren gebundenen N bei Ggw. gewisser Kohlehydrate, besonders von Rohrzucker festzulegen, und die Fababacillen sind nach alledem ein sehr feines Reagens auf minimale Spuren von N-Verbb. Die Erscheinung der Symbiose tritt dadurch in neues Licht. In dem Knöllchen häuft B. radicicola die letzten Spuren gebundenen N seines Ernährungsmediums an und erschöpft dadurch seine nächste Umgebung an diesem. Eben dieser letztere Umstand scheint dem Vf. gegenwärtig besonders bedeutungsvoll u. den Weg zur tieferen Begründung von HELLRIEGEL's Entdeckung der Assimilation des freien N durch die Papilionaceen zu bezeichnen.

Weiter macht Vf. noch auf eine nicht mit der Papilionaceenwurzel symbiontisch verbundene Erdmikrobe (Streptothrix humifica) aufmerksam, welche zu der gleichen Erschöpfung des Bodens an gebundenem N Veranlassung giebt. Bei fehlender organischer Nahrung findet überhaupt kein Wachstum von B. radicicola statt, zur Nitrat- und Nitritbildung geben dieselben keine Veranlassung. Der Unterschied zwischen den verschiedenen Papilionaceenbakterien ist gröfser, als früher angenommen. B. Orni-

thopi gehört augenscheinlich zu einer anderen Art wie B. Fabae. (Bot. Zeitg. **48.** 837—43. 26/12. 90.) SACHSSE.

S. Winogradsky, *Nitrifikationsorganismen.* In seinen früheren Mitteilungen (**90.** I. 1061. II. 110) hat Vf. den Beweis von der Existenz dieser Organismen geführt, wobei er gleichzeitig die unerwartete Entdeckung machte, daſs diese Wesen im stande sind, die CO_2 der Carbonate zu assimilieren. Die gegenwärtig vorliegende Arbeit bringt weitere Thatsachen in letzterer Beziehung und behandelt gleichzeitig die Entstehung von salpetriger Säure neben der Salpetersäure. Um die Thatsache der C-Assimilation recht entscheidend festzustellen, war es nötig, die Kulturen möglichst zu verlängern, u. möglichst günstige Bedingungen einzuhalten. Da die Menge des nitrifizierten Ammoniaks ein Maſs bilden wird, für die reichliche Entwickelung des Organismus und Bildung von organischer Substanz, so suchte Vf. die Oxydation von mindestens 3 g Ammonsulfat zu erreichen, ehe er zur Bestimmung des Kohlenstoffs verschritt. Da aber jeder Überschuſs des Ammonsalzes schädlich ist, und es auſserdem bedenklich erscheinen muſste, den Organismus in einer sich so stark an Nitrat anreichernden Fl. zu lassen, so machte sich eine öftere Erneuerung der Fl. notwendig, die ohne Verlust an aktivem Organismus ausgeführt werden muſste. Es erfordert dies verschiedene Kunstgriffe, die Vf. zunächst beschreibt. Die Fll., welche endlich keine Spur von Ammoniak mehr enthielten, wurden nach Abtrennung der Organismen möglichst bald analysiert, und zwar wurde die Hälfte derselben zur Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs, die andere Hälfte zur Bestimmung der Salpetersäure u. salpetrigen Säure benutzt.

Als Kulturflüssigkeit wurde eine Auflösung von 1 g Kaliumphosphat und 0,5 g Magnesiumsulfat in 1000 ccm W. des Züricher Sees benutzt, die Fl. erhielt 0,5 bis 1,0 g basisches Magnesiumcarbonat, in dem Maſse, wie dieses sich auflöste, aller ein bis zwei Tage wurden mit sterilisierter Pipette einige Kubikzentimeter einer 2%igen Ammonsulfatlsg. hinzugesetzt. Der Gehalt aller Substanzen an organischem Kohlenstoff wurde bestimmt. Die wiederholten Operationen während der Kulturen werden natürlich eine gewisse Verunreinigung derselben durch fremde von auſsen eindringende Organismen veranlassen können, indes hält Vf. diesen Umstand für unbedenklich, weil doch die Keime der Luft sich in einer ihnen so wenig passenden Fl. nicht hinreichend entwickeln können, um das Resultat zu beeinflussen, ja Vf. empfiehlt sogar, bei etwaiger Wiederholung seiner Verss. die Gefäſse einfach mit guten Deckeln (also ohne Baumwollenverschluſs) zu verschlieſsen. Mit Hinweglassung der analytischen Methoden geben wir nun im Folgenden die Resultate von vier Versuchsreihen. Es wurden dazu Kulturen benutzt, welche bereits mehrere Monate gestanden und in dieser Zeit bereits nitrifiziert hatten, dieser Gewinn an nitrifiziertem N ist in den Resultaten mit eingerechnet und steht neben den Anfangsdaten der Hauptversuche. Die übrigen Daten bezeichnen die Tage, an welchen die Fl. erneuert wurde. Zur Abkürzung der Tabelle sind die Monatstage und Monate in der üblichen Weise in Form eines Bruches angegeben. I bedeutet den Gesamt-N, welcher oxydiert worden ist, II den N als salpetrige Säure, III als Salpetersäure, IV den entstandenen organischen Kohlenstoff. Sämtliche Zahlen in Milligrammen. Die beiden Säuren sind auf Mg-Nitrit und -Nitrat umgerechnet. (Siehe Tabelle auf S. 328.)

Diese Resultate zeigen somit, daſs der gröſste Teil des N in salpetrige Säure umgewandelt ist, nur bei dem dritten Versuche (25/3.—29/7.) ist die Menge der Salpetersäure etwas gröſser. Weiter ist hervorzuheben, daſs bei allen vier Verss. das Verhältnis zwischen oxydiertem N u. assimiliertem C (also z. B. 722,0 : 19,7) ein ziemlich konstantes ist, nämlich 1 : 36,6, 33,3, 35,2 u. 36,4, was offenbar auf einen tieferen physiologischen Zusammenhang deutet.

Die vorwiegende Bildung von Nitriten bei der Nitrifikation u. das Zurücktreten

	I	II	III	IV		I	II	III	IV
11/3.	84,5	81,3	3,2	—	30/4.	192,6	189,3	3,3	—
1/5.	205,8	202,7	3,1	—	17/6.	140,8	137,7	3,1	—
13/6.	153,4	151,1	2,3	—	23/7.	172,7	171,7	1,0	—
30/7.	278,3	278,3	—	—	—	—	—	—	—
—	722,0	713,4	8,6	19,7	—	506,1	498,7	7,4	15,2
$MgNO_2$	2955,5					2066,0			
$MgNO_3$	45,4					39,1			
25/3.	159,0	151,9	7,1	—	24/3.	214,3	209,6	4,7	—
12/5.	264,0	239,5	24,5	—	12/6.	308,0	297,4	10,6	—
18/6.	136,3	123,2	13,1	—	28/7.	293,1	291,3	1,8	—
29/7.	369,0	365,6	3,4	—	—	—	—	—	—
	928,3	880,2	48,1	26,4	—	815,4	789,3	17,1	22,4
$MgNO_2$	3646,5					3307,2			
$MgNO_3$	254,2					90,4			

der Nitrate ist schon mehrfach beobachtet worden u. hat verschiedene Erklärungen gefunden. Schlösing u. Müntz glauben, dafs die Nitrite sich unter gewissen Umständen bilden, durch welche die Arbeit des Fermentes gehemmt wird: Mangel an Luft, zu niedrige Temperatur, zu alkalisches Mittel. Hiervon konnte bei des Vfs. Verss. höchstens der erste Umstand in Frage kommen, u. es wurde daher verschiedentlich durch Anwendung gröfserer Gefäfse für eine gröfsere Oberfläche der Kulturen gesorgt. In der That war der günstige Einflufs dieser Mafsregel auf die Oxydation des Ammoniaks gar nicht zu verkennen. So betrug z. B. die Nitrifikation einer Kultur vor u. nach besserer Durchlüftung 420, resp. 1070 mg Ammonsulfat, oder 90, resp. 227 mg N in 10 Tagen, oder pro Tag 9, resp. 22,7 mg N, aber die Menge der entstandenen Nitrate war dabei nicht nur nicht vermehrt, sondern sogar vermindert, u. daraus folgt, dafs die Ursachen der vollständigen oder unvollständigen Oxydation des Ammoniaks wenigstens nicht unmittelbar von den Versuchsbedingungen abhängen. (Annales de l'Institut Pasteur. Sep.-Abdr. 1—12.) Sachsse.

J. Ammann, *Der Einflufs der Koch'schen Impfungen auf die Tuberkelbacillen im Sputum.* Aus den Unterss. der Sputa von 288 mit dem Koch'schen Mittel behandelten Phthisikern glaubt Vf., neben einer Abnahme des Auswurfes auch eine solche der Tuberkelbacillen selbst wahrgenommen zu haben. Die Form der Bacillen ändert sich ebenfalls, sie zerfallen „in Mikrokokken (oder ganz kurze, oft punktförmige Bacillen), die formlose Häufchen bilden. (Anmerk.: Solche perlschnurähnliche Tuberkelbacillen sind bereits früher öfter auch da beobachtet worden, wo keine Injektion stattgefunden hat; vgl. Fränkel und Pfeiffer, Mikrophotogr. Atlas der Bakterienkunde Tafel XXX Fig. 60 und XXXII Fig. 64. Ref.) Ferner wurde die spezielle Widerstandsfähigkeit der gefärbten Tuberkelbacillen gegen entfärbende Reagenzien in einigen Fällen entschieden abgeschwächt. (CBk. **9.** 1—3. 8/1. [7/12. 90.] Davos.) Proskauer.

O. Bujwid, *Eine einfache Filtervorrichtung zum Filtrieren sterilisierter Flüssigkeiten.* Um die Stoffwechselprod. von Bakterien zu untersuchen, mufs man die Nährfl. von den Bakterien abfiltrieren. Man benutzte dazu bisher die Chamberland'schen Filterkerzen (**84.** 711) oder das von Kitasato konstruierte Thonfilter, welches derselbe demnächst beschreiben wird. Vf. ordnet nun den Apparat folgendermafsen an. Eine Chamberlandkerze (etwa 15 cm lang und 2—3 cm breit und von nicht geringerer als 3—5 mm dicker Wandung) wird sterilisiert und mit ihrem Tubus nach oben — das

geschlossene Ende also nach unten — in eine weite Eprouvette eingestellt. Letztere ist in der Höhe ihres oberen Randes mit einem seitlichen Rohr versehen, welches mit einem bis auf den Boden desjenigen Kolbens (I) reichenden Rohre verbunden wird, in dem die zu filtrierende Kulturfl. sich befindet. Die Kerze selbst wird mit einer WOULF'schen Flasche verbunden. Der ganze Apparat ist sterilisiert. Zum Gebrauche füllt man die Eprouvette mit der Fl., welche man sterilisieren will, an und saugt mittels einer Pumpe die Luft aus der Kerze an, welche sich bald mit der filtrierten Fl. anfüllt. Diese steigt, indem immer frische, unfiltrierte M. aus dem Kolben (I) in die Eprouvette nachdringt, in die WOULF'sche Flasche über. Falls eine Wasserstrahlpumpe angewandt wird, muſs noch eine zweite WOULF'sche Flasche vor dieser eingeschaltet werden. (CBk. **9**. 4—5. Warschau. 8/1.) PROSKAUER.

Martin Kirchner, *Über die Notwendigkeit und die beste Art der Sputumdesinfektion bei Lungentuberkulose.* Vf. hat gefunden, daſs zur sicheren Desinfektion der Sputa in Spucknäpfen etc. strömender Wasserdampf von 100° C. unbedingt erforderlich ist, u. zu diesem Zwecke einen einfachen u. sehr billigen Apparat, zu dem der SOXHLET'sche Milchkochapparat als Vorbild diente, konstruiert. Man kann denselben auf jedem Kochherde aufstellen. Man läſst auf die das Sputum enthaltenden Gläser von dem Augenblicke an, wo das Thermometer 100° anzeigt, eine $^1/_2$ Stunde lang die Wasserdämpfe einwirken. (CBk. **9**. 5—8. 41—47. Hannover. Hyg. Unters.-Stelle des X. Armeekorps.) PROSKAUER.

Peyraud, *Äthiologie des Tetanus; seine chemische Impfung mit Strychnin.* Eine Reihe von Impfungen mit Stoffen, in welchen häufig die Infektionsträger des Tetanus gefunden werden, gaben folgende Resultate: Mit Pferdemist erhielt er negative Resultate, mit Heustaub gelang es ihm, die Hälfte der geimpften Kaninchen tetanisch zu machen; mit nicht kultivierter Erde von einem Weinberge erhielt er in $^5/_6$ der Fälle positive Ergebnisse. Man kann Kaninchen gegen Tetanus durch Gewöhnung an ein Gift immun machen, welches selbst dem Tetanus ähnliche Wirkungen hat, z. B. mit Strychnin. (Sem. **10**. Nr. 44; CBk. **9**. 17—18.) PROSKAUER.

Nocard, *Zur Äthiologie des Tetanus.* Vf. hat die von PEYRAUD (s. vor. Ref.) angestellten Versuche nachgeprüft. Es gelang ihm mit der zugesandten Weinbergserde, durch die PEYRAUD $^5/_6$ seiner Versuchstiere tetanisch gemacht hatte, unter 18 Kaninchen nur zweimal Tetanus zu erzeugen. Die mit Strychnin in wachsenden Dosen geimpften Tiere wurden durch Reinkulturen der Tetanusbacillen nach 3—5 Tagen getötet, nach welcher Zeit die auch nicht an Strychnin gewöhnten Tiere zu Grunde gingen. (Acad. de Méd. [7/10.* 90.]; CBk. **9**. 18.) PROSKAUER.

Sanchez Toledo u. Veillon, *Über die Gegenwart des Tetanusbacillus in den Exkrementen gesunder Pferde u. Rinder.* RIETSCH fand die Tetanusbacillen im Heustaube, NICOLA in den Exkrementen von Pferden u. SORMANI in dem verschiedener Tiere. Füttert man Ratten, Mäuse etc. mit Tetanuskulturen, so besitzen deren Exkremente infektiöse Eigenschaften, während die Tiere selbst gesund bleiben. Von mit Pferdemist geimpften Kaninchen starben die meisten an Wundstarrkrampf. Hierdurch erklärt sich auch das Auftreten von Tetanus bei Leuten, welche mit Pferden zu thun haben. Rinder u. Pferde nehmen mit ihrem Futter (Heu, Gras) u. mit dem darauf haftenden Staube Tetanussporen in sich auf, ohne selbst zu erkranken, und geben dieselben in virulentem Zustande in ihrem Kote eingeschlossen an die Auſsenwelt wieder ab. (Sem. **10**. Nr. 45. [11/11.* 90.] Soc. de biol.; CBk. **9**. 18—19. 8/1.) PROSKAUER.

Löffler, *Neuere Arbeiten über Immunisierungs-, bezw. Heilungsversuche bei Tieren gegenüber der Infektion mit Milzbrand-, Tetanus- u. Diphtheriebacillen.* Vf. referiert im Zusammenhange über die bisher erschienenen, oben genannten Arbeiten.

Soweit dieselben im C. noch nicht mitgeteilt worden sind, soll hier in Kürze darüber berichtet werden.

OGATA u. JASUHARA haben im hyg. Inst. zu Tokio (Mitteil. der Med. Fak. der Univ. Tokio) Versuche über die Einflüsse einiger Tierblutarten auf Milzbrandbacillen angestellt, aus denen auch die von BEHRING schon konstatierte Thatsache hervorging, „dafs das Blut milzbrandimmuner Tiere (Frosch, Hund, weifse Ratte) nicht nur die Eigenschaft hat, im Tierkörper selbst Milzbrandgift abzuschwächen, sondern auch aufserhalb des Tierkörpers, u. vor allem im fremden, nicht immunen Tierkörper, der dadurch eine gewisse Zeit immun wird." Auf welche Substanz jene milzbrandschwächende Eigenschaft des Blutes zurückzuführen ist, wissen die Vff. nicht. 0,25 Tropfen Hundeblutserum auf 10 g Maus, d. h. 1 Tl. auf 800 Körpergewicht erwiesen sich als ausreichend, den Tod an Milzbrand zu verhüten.

Weiter referiert Vf. über die Arbeiten von BEHRING und KITASATO (vgl. **91.** I. 237), sowie von BRIEGER u. FRÄNKEL (**91.** I. 102) über Erzeugung der Diphtherie- bezw. Tetanusimmunität.

Eine weitere Mitteilung von BEHRING (DMW. 1890. Nr. 50) über „Untersuchungen über das Zustandekommen der Diphtherieimmunität bei Tieren" bestätigt zunächst die von FRÄNKEL gefundene Thatsache. Ferner gelang die Immunisierung durch Einspritzung von Jodtrichloridlsgg. und durch Stoffwechselprodd., welche von den Diphtheriebacillen im lebenden Körper erzeugt werden. Diphtherieinfizierte Tiere wurden auch durch Goldnatriumchlorid, Naphtylamin, Trichloressigsäure u. Carbolsäure geheilt. Das H_2O_2 besitzt zwar keine therapeutische Wirkung, erzeugt aber eine mehr oder weniger ausgesprochene Immunität. Die Methoden sind alle für den Menschen nicht verwertbar, wohl aber im stande, das Zustandekommen der Diphtherieimmunität zu erklären. Die diphtherieimmunen Tiere vermögen das von virulenten Diphtheriebacillen in alk. Bouillon erzeugte Gift, d. i. die durch Filtrieren keimfrei gemachte Kulturfl. in ihrem Blute sowohl innerhalb des Körpers, als auch aufserhalb desselben zu zerstören. Durch wiederholte Injektionen erheblicherer Giftmengen kann die Immunität wieder verloren gehen. Von einer Giftgewöhnung kann nicht die Rede sein. Diphtheriebacillenfeindliche Eigenschaften besitzt das Blut immuner Tiere nicht. (CBk. **9.** 25—28. 68—73. Jan.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

E. Schulze, *Basische Stickstoffverbindungen aus den Samen von Vicia sativa und Pisum sativum.* Zur Gewinnung der Basen wurden die Rohmaterialien teils mit Weingeist, teils mit verd. wss. Salzsäure extrahiert. Da die mit Weingeist erhaltenen Extrakte sich viel besser verarbeiten liefsen als die anderen, so wurde bei den späteren Verss. nur dieses Extraktionsmittel angewandt. I. *Basen aus Wickensamen.* Die bei der Extraktion erhaltene Salzmasse bestand im wesentlichen aus salzsaurem *Cholin* u. *Betaïn,* aufserdem fand sich *Vicin* u. wahrscheinlich in sehr geringer Menge noch eine andere Base, über deren Beschaffenheit zunächst keine näheren Angaben gemacht werden können. Erwähnenswert ist ferner noch, dafs Vf. gelegentlich bei Verarbeitung von Extrakten von Wicken auf Cholin ein Platindoppelsalz erhielt, welches den Pt-Gehalt des Cholinplatinchlorides besafs, aber in regulären Oktaedern krystallisierte. Das bei Zerlegung dieses Platindoppelsalzes erhaltene Chlorhydrat gab Rkk., welche von denen des Cholins nur in einigen unwesentlichen Punkten abwichen, aufserdem steht der Annahme, dafs hier ein Isomeres des Cholins vorgelegen habe, die Thatsache entgegen, dafs Vf. später bei der Verarbeitung einer gröfseren Quantität des gleichen Materiales ein Platinsalz in den gewöhnlichen

Formen erhielt, u. es scheint daher, daſs unter gewissen Umständen das Cholinplatinchlorid in regulären Oktaedern zu krystallisieren vermag.

II. *Basen aus Erbsensamen.* In den Extrakten konnte zunächst sicher *Cholin* nachgewiesen werden. Auſserdem wurde das Chlorhydrat einer Base mit den Rkk. des Betaïns erhalten. Doch waren die Eigenschaften des aus dem Chlorhydrat dargestellten Golddoppelsalzes verschieden von denjenigen des Betaïngoldchlorides, und es scheint daher hier das Chlorhydrat einer vom Betaïn verschiedenen Base vorzuliegen.

Eine weitere Frage ist, ob die aus den Wicken- u. Erbsensamen abgeschiedenen Basen in dem Samen präformiert, d. h. frei oder in Form von Salzen vorhanden sind, oder ob sie erst während der Operationen der Isolierung durch Spaltung aus anderen Samenteilen gebildet werden. Namentlich könnte das Cholin aus Lecithin entstanden sein, eine Möglichkeit, die Vf. indes verneinen zu müssen glaubt, namentlich auch deshalb, weil unter Versuchsbedingungen, nach einem abgeänderten Verfahren, welche eine Zers. des Lecithins verhindern muſsten, dennoch Cholin erhalten wurde. Da nun auſser dem Lecithin ein Pflanzenbestandteil, welcher bei der Spaltung Cholin liefert, bis jetzt nicht bekannt ist, so gelangt man zu der Schluſsfolgerung, daſs in den Erbsen- u. Wickensamen das Cholin präformiert ist. Das Gleiche gilt wohl auch für andere Samen u. speziell den Baumwollsamenkuchen, dessen schädliche Wirk. auf landwirtschaftliche Nutztiere unzweifelhaft auf den Gehalt an dem bekanntlich ziemlich giftigen Cholin zurückzuführen ist. Was das Betaïn anlangt, so haben verschiedene Forscher die Vermutung ausgesprochen, daſs es sowohl in den Rüben als in der Rübenmelasse nicht frei oder in Form von Salzen, sondern in festerer Verb. (ähnlich wie Cholin im Lecithin) vorkomme. Da nach den Versuchen des Vfs. die sauere Beschaffenheit der Extrakte günstig auf die Gewinnung des Betaïns wirkt, so scheinen hier in der That die Verhältnisse ähnlich zu liegen, wie in der Rübenmelasse. Die in den Erbsen- u. Wickensamen gefundenen Cholinmengen sind übrigens so gering, daſs eine schädliche Wirk. bei Verfütterung ausgeschlossen ist. (Z. 15. 140—60. 10/1. [8/11. 90.] Zürich.) SACHSSE.

A. Zimmermann, *Proteïnkrystalloide in den Zellkernen der Phanerogamen.* Bei der Aufsuchung derselben leistet die Färbung der Schnitte mit Hämatoxylin und Säurefuchsin vortreffliche Dienste. Die Krystalloide werden intensiv rot, der Nucleolus u. das Kerngerüst blauviolett gefärbt. Zellkernkrystalloide konnten hiermit nachgewiesen werden bei folgenden Arten, resp. Familien: Linum austriacum, Phyteuma spicatum u. orbiculare, acht Arten aus der Familie der Oleaceen, Menyanthes trifoliata u. Limnanthemum nymphaeoides, 21 Arten der Scrophulariaceen, Gloxinia hybrida, drei Arten der Bignoniaceen, Clerodendron Thompsoni u. Verbena officinalis, Ladenbergia rosea u. Rivina humilis. Innerhalb derjenigen Familien, bei denen zahlreiche krystalloidführende Arten vorkommen, werden auch einzelne krystalloidfreie Arten beobachtet. Überhaupt wurde bei der überwiegenden Mehrzahl von Pflanzen vergeblich nach Krystalloiden gesucht. In ihrer Verbreitung sind dieselben weder auf bestimmte Organe, noch auf bestimmte Gewebssysteme beschränkt, doch finden sie sich am meisten innerhalb des Blattes u. der Wandung der unreifen Frucht, u. zwar ist in dieser bald die Epidermis, bald das Assimilationsgewebe, selten das Gefäſsbündelparenchym bevorzugt. (Bot. 8. Generalvers. H. 47—48. Tübingen. Botan. Institut.) SACHSSE.

Josef Böhm, *Umkehrung des aufsteigenden Saftstromes.* Nach der Annahme des Vfs. ist nicht nur das Saftsteigen, sondern auch die Wasseraufnahme transpirierender Pflanzen aus dem Boden eine Kapillaritätserscheinung. Die Kapillaren des Bodens u. der Pflanze bilden ein kontinuierliches System, in welchem das W. in die transpirierenden Blätter gehoben wird. Daraus folgt aber, daſs, wenn bei re-

lativ trockenem Boden die saftleitenden Gefäfse dauernd mit W. erfüllt bleiben würden, letzteres aus diesen in den Boden abfliefsen müfste. Ein Objekt, an welchem sich dies nachweisen läfst, ist die Sonnenrose, welche gegen Wassermangel sehr empfindlich ist. Der Boden ist für das Gelingen des Versuches hinreichend wasserarm, wenn die unteren Blätter im direkten Sonnenlichte so stark erschlaffen, dafs sie sich auch nach Sonnenuntergang nicht mehr vollständig erholen. Auf den Strunk einer dickstämmigen Pflanze wird eine tubulierte, an beiden Mündungen mit kurzen Kautschukschläuchen versehene Röhre aufgesetzt u. mit W. gefüllt. Dann wird der Tubus mit dem kürzeren Schenkel einer U-förmigen, von W. durchströmten Röhre verbunden u. der längere Schenkel bis auf den Grund eines kubizierten Cylinders in W. eingesenkt. Um jede Pressung zu vermeiden, wurde der Cylinder mit der Schnittfläche des Strunkes auf gleiche Höhe gestellt. Die Wassermengen, welche von den Strunken in 9—10 Tagen aufgesaugt wurden, betrugen 4002, resp. 3170 und 1823 ccm. Es wird also im Einklange mit der Theorie von bewurzelten Strünken der Sonnenrose im wasserarmen Boden sehr viel W. aufgesaugt u. mit Ausnahme eines kleinen Teiles selbstverständlich an den Boden abgegeben. (Bot. S. 311—13. 21/12. [3/11. 90.].) SACHSSE.

Josef Böhm, *Ein Schulversuch über die Wasserversorgung transpirierender Blätter*. Die Blätter der Sonnenrose bleiben selbst im direkten Sonnenlichte mehrere Stunden frisch, wenn der Stamm über dem Boden abgeschnitten u. sofort in reines W. getaucht wird. Wird der Stamm jedoch in W. mit aufgeschlämmter Erde gesteckt, so welken die Blätter sehr bald, werden jedoch geradezu momentan wieder straff, wenn der Stamm unter reinem W. um mehrere Zentimeter verkürzt wird. Der Vf. empfiehlt den Versuch allen denen, welche noch immer die Ansicht vertreten, dafs die Wasserversorgung transpirierender Blätter u. deren Turgor nicht durch Kapillarität, sondern durch osmotische Saugung bewirkt wird. (Bot. S. 314. 21/12. [3/11.] 90.) SACHSSE.

B. Frank u. **R. Otto**, *Stickstoffassimilation der Pflanzen*. Während die Thatsache der Assimilation des elementaren Stickstoffes durch die Pflanzen festgestellt scheint, herrscht über das Wie dieses Prozesses noch beinahe völliges Dunkel. Die den Leguminosen eigentümliche Pilzsymbiose hat zu der Annahme veranlafst, dafs die Assimilation des freien N überhaupt nur von den betreffenden Pilzen ausgeübt wird. Vff. beschäftigen sich mit der Frage, wieweit die grünen Blätter der Pflanze an dieser N-Assimilation beteiligt sind. Für den genannten Zweck wird zunächst der Nachweis geführt, dafs die grünen Blätter vieler Pflanzen an jedem Abend stickstoffreicher sind, als am nächsten Morgen. Wie schon aus theoretischen Gründen zu erwarten war, kommen bei dieser periodischen Abnahme des Stickstoffgehaltes der Blätter weniger die Eiweifsstoffe in Betracht, die als Bestandteile des Protoplasmas u. der Chlorophyllkörner weniger wandelbar erscheinen, als das Asparagin, welches als Vorstufe u. Wanderungsform der Eiweifssubstanzen angesehen werden mufs. Man kann also sagen, dafs die grünen Blätter am Abend reicher an Asparagin sind, als am nächsten Morgen. Es ist nun naheliegend, anzunehmen, dafs ebenso wie der Mehrgehalt an Stärkemehl am Abend auf einer Erwerbung von C auf der Luft beruht, derjenige an Asparagin auf eine vom Blatte ausgeübte Absorption von N aus der Luft zurückzuführen sei. Die bisherigen Verss. können indessen noch nicht als Beweis dafür gelten, da der Mehrgehalt an Asparagin ebensowohl auf einer Mehrzufuhr von N-Verbb. von der Wurzel her beruhen kann, die deshalb während des Tages im erhöhten Mafse stattfindet, weil andererseits auch mehr Kohlehydrate gebildet werden, welche jene N-Verbb. zu ihrer Umwandlung in Asparagin brauchen. Diesem Einwande fehlt indessen die thatsächliche Voraussetzung insofern, als das allgemeine, aus dem Boden zu beziehende anorganische N-haltige Nahrungsmittel, die Salpeter-

säure, von vielen Pflanzen schon in den Wurzeln assimiliert wird u. gar nicht in die Blätter gelangt. Um indessen jede Zufuhr von N-Verbb. aus der Pflanze in das Blatt auszuschliefsen, haben Vff. Versuche mit abgeschnittenen Blättern gemacht. Diese Verss. scheinen ebenfalls eine Erwerbung von N durch das Blatt anzuzeigen, obwohl sie keine unbedingte Beweiskraft besitzen, da sie zu ungünstiger Jahreszeit angestellt u. überhaupt noch gar nicht ganz abgeschlossen sind.

Eine weitere Frage ist die, ob das Rhizobium der Leguminosenknöllchen den elementaren N zu assimilieren vermag, worüber in exakter Weise nur Verss. mit Reinkulturen entscheiden können. Das Rhizobium läfst sich leicht in sterilisierten künstlichen Nährlsgg. züchten, die Entwickelung des Pilzes giebt sich in einer rasch eintretenden starken Trübung der Fl. zu erkennen, welche unter günstigen Bedingungen bis zur Abscheidung dicker, flockiger Massen fortschreitet. Als Nährstoffe wurden teils Rohrzucker, teils dieser u. Asparagin, teils Asparagin allein geboten. Man ersieht aus den Verss., dafs Asparagin u. Rohrzucker die beste Nahrung für den Symbiosepilz der Leguminosen sind u. dafs auch Asparagin als einzige organ. Verb. ihn, wenn auch etwas schwächer, zu ernähren vermag, dafs aber im Vergleiche hierzu Zucker als einzige organische Verb. nebst elementarem N als einzige Stickstoffquelle nur sehr geringfügigen Erfolg haben. Wir sehen hieraus, dafs der Symbiosepilz der Leguminosen bei vollständigem Mangel an N-Verbb. mit Hilfe von N aus der Luft sich zwar etwas, aber nur sehr langsam u. viel unbedeutender vermehrt, als wenn ihm organische N-Verbb. geboten sind, übrigens giebt es auch noch andere Pilze (in einem Vers. spontan entwickelt), welche in N-freien Medien wachsen u. dabei langsam N aus der Luft erwerben können.

Die vorstehenden Thatsachen enthalten keinen Beweis dafür, dafs die N-Assimilation der Leguminosen von dem Rhizobium vollzogen werde. Jedenfalls würde die beobachtete schwache u. langsame Vermehrung des Pilzes in der N-freien Zuckerlsg. nicht entfernt ausreichen, um die energische u. rasche N-Assimilation der Leguminosen zu erklären. Zum Belege dafür, dafs die Erbse auch ohne Mitwirkung des Symbiosepilzes kräftig Luftstickstoff zu assimilieren vermag, sobald sie auf gutem Boden in einen kräftigen Entwickelungszustand gelangt ist, führt Vf. noch folgende drei Verss. an, wobei bedeutet I geerntete Trockensubstanz von je drei Pflanzen, II N in der Aussaat, III N in der Ernte, alle drei Angaben in Grammen, IV N-Gehalt des Bodens vor u. V derselbe nach der Kultur, in Prozenten:

	I	II	III	IV	V
1. Boden nicht sterilisiert	37,983	0,0282	0,7467	0,1076	0,1253
2. Boden sterilisiert	27,061	0,0282	0,3705	0,1076	0,1316
3. Boden sterilisiert u. geimpft	36,682	0,0282	0,6439	0,1076	0,1184

Die Impfung fand mit einer kleinen Menge desselben frischen Bodens statt. Sämtliche Pflanzen trugen zahlreiche (28—39) Samen. Die Pflanze 2 (Boden sterilisiert) hatte kein einziges Knöllchen u. hatte trotzdem N erworben. (Bot. S. 331—42. 21/12. [22/11.] 90. Berlin. Pflanzenphysiol. Inst. d. landw. Hochsch.) SACHSSE.

F. Hoppe-Seyler, *Blut und Harn eines Falles von melanotischem Sarkom.* Von einem Falle leicht blutenden melanotischen Sarkom an der linken Wange erhielt Vf. aufser grofsen Quantitäten Harn zwei direkt aus der leicht blutenden Geschwulst aufgefangene Portionen von reinem Blute. Das Blut wurde der Analyse unterworfen, u. aus den Resultaten ist, wie Vf. glaubt, zum erstenmale mit einiger Sicherheit die quantitative Zus. des Menschenblutes zu übersehen. Dasselbe bestand in 1000 Gew.-Tln. aus 320,99 roten Blutkörperchen u. 679,01 Plasma. Die Zus. der roten Blut-

körperchen (I) für 1000 Gew.-Tle. derselben berechnet u. des Blutserums (II), ebenfalls für 1000 Gew.-Tle., ergab:

	I		II
Oxyhämoglobin	404,06	Albuminstoffe	67,68
Albuminstoffe	0,81	Lecithin	2,323
Lecithin	1,62	Cholesterin	0,654
Cholesterin	5,70	Fette	3,473
Alkoholauszug	1,59	Alkoholauszug	1,63
Wasserauszug	7,72	Wasserauszug	2,18
Feste organische Stoffe	423,41	Anorganische Salze	7,53
W. und anorganische Stoffe	576,59	Feste Stoffe	85,47
	1000,00	Wasser	914,53
			1000,00

Die Quantität der in den roten Blutkörperchen gefundenen Eiweißstoffe ist verschwindend gering u. liegt innerhalb der Fehlergrenzen. Der Wert derselben wird beeinflußt durch die Bestimmung 1. des Gewichtes der in W., A. u. Ä. unl. organ. Stoffe der gesenkten Blutkörperchen, u. 2. der optischen Bestimmung des Blutfarbstoffgehaltes. Der Wert des Lecithins, welcher für die Blutkörperchen gefunden ist, erreicht bei weitem nicht die sonst gefundene Höhe, insbesondere ergaben die Bestimmungen von Manasse (**90**. II. 10) viel höhere Werte. Ein bedeutender analytischer Fehler kann indessen nicht zu grunde liegen. Der gefundene Gehalt an Fibrin ist entschieden zu hoch u. ungenau. Vergleicht man die gefundene Zus. dieses Blutes mit den Ergebnissen früherer Bestimmungen, so ergiebt sich im ganzen ziemliche Übereinstimmung. Für das ganze Blut hat Vf. vor längerer Zeit eine Analyse von Schröpfkopfblut einer an Chylurie leidenden Frau publiziert, welche hier in Vergleich gestellt wird. Es wurde gefunden für 1000 Gew.-Tle. Blut:

	Chylurie	melanot. Sarkom
Oxyhämoglobin	149,60	129,70
Albuminstoffe	33,54	59,16
Lecithin	3,48	2,065
Cholesterin	1,58	2,265
Fette	1,70	2,310
Alkoholauszug	2,20	1,59
Wasserauszug	4,14	3,93
Anorganische Salze	6,98	5,01
Feste Stoffe	203,22	206,64
Wasser	796,78	793,36

Die Summe von Oxyhämoglobin u. Albumin ist in beiden Analysen fast dieselbe. Oxyhämoglobin ist im Chylurieblute etwas zu hoch u. dafür das Albumin zu niedrig gefunden worden. Der Vergleich zwischen dem Menschenblute aus melanotischem Sarkom (I) mit den vorhandenen Analysen von Pferde- (II), Hunde- (III) u. Rinderblut (IV) zeigt für 1000 Gew.-Tle. folgendes:

	I	II	III	IV
Rote Blutkörperchen	**320,99**	**327,78**	**357,03**	**318,7**
Feste Stoffe	135,91	128,19	153,77	127,5
Wasser	185,08	199,59	203,26	191,2
Plasma	**679,01**	**672,22**	**642,97**	**681,3**
Feste Stoffe	56,84	67,09	55,97	59,1
Wasser	608,28	604,32	587,00	622,2.

Woraus folgt, dafs das Gewicht der roten Blutkörperchen, wie sie im zirkulierenden Blute enthalten sind, ungefähr $^1/_3$ vom Gewichte des ganzen Blutes ausmacht, und dafs beim Menschenblute ebenso wie im Blute der bezeichneten Säugetiere der Wassergehalt der roten Blutkörperchen relativ zu anderen Organen ein aufserordentlich niedriger ist. Es enthalten nach den angeführten Analysen die roten Blutkörperchen Prozente Wasser:

I	II	III	IV
57,7	60,9	56,9	60,0.

In Muskeln u. Drüsen von Menschen u. Säugetieren ist bekanntlich der ungefähre Gehalt an W. 75%.

Von demselben Falle von melanotischem Sarkom wurde auch Harn zur Untersuchung auf die die dunkelbraune Färbung bewirkenden Stoffe verwendet. Es befanden sich im Harn zwei verschiedene Substanzen, welche Dunkelfärbung bewirken konnten, nämlich: 1. Urobilin, u. 2. ein Körper, der einen sehr ll. braunen Farbstoff liefert, fällbar durch neutrales Bleiacetat, durch Schmelzen mit Ätzkali unter NH_3-Entwickelung umgewandelt zu Huminsäure u. Protokatechusäure. Dieser letztere Körper kann sowohl von einem leicht zersetzlichen Kohlehydrat, als auch von einer aromatischen Substanz, wie Brenzkatechin, herstammen. (Z. **15**. 179—88. 10/1.) SACHSSE.

G. Hoppe-Seyler, *Ausscheidung der Kalksalze im Urin mit besonderer Berücksichtigung ihrer Beziehungen zu Ruhe und Bewegung.* Bei der starken Beteiligung der Kalksalze an den Vorgängen im Organismus ist es von Interesse, die Resorption u. Ausscheidung derselben zu verfolgen, namentlich bei Zuständen, wo der Körper Not leidet an den Organen, welche diesen Verbb. hauptsächlich ihre Funktionsfähigkeit verdanken, den Knochen. Vf. hat sich die Aufgabe gestellt, den Kalkgehalt des Harns bei Kranken zu untersuchen, welche längere Zeit unthätig im Bette liegen mufsten, um zu sehen, ob eine Zunahme der Kalkausscheidung dabei eintritt, entsprechend einer Verarmung der Knochen an Kalksalzen. Nach den mitgeteilten Bestimmungen ergiebt sich eine deutliche Vermehrung des phosphorsauren Kalkes im Harn bei Ruhe, nur wenige Ausnahmen sind vorhanden, die sich ungezwungen aus mangelhafter Nahrungsaufnahme oder aus dem Alter der Kranken erklären lassen. Anhangsweise wird noch hervorgehoben, dafs im Einklange mit den Unterss. verschiedener Forscher, welche erhöhte Kalkausscheidung in den Nieren bei Einverleibung von Sublimat in den Tierkörper beobachteten, Vf. eine deutliche Vermehrung des Kalkes im Harn unter Einw. der jetzt üblichen Calomelölinjektionen gesehen hat. (Z. **15**. 161—78. 10/1. [21/10. 90.] Kiel. Med. Klinik QUINCKE.) SACHSSE.

A. Weiske, *Bedeutung des Asparagins für die Ernährung.* Aus den vorhandenen Verss. hat KÖNIG (**90**. II. 94) den Schlufs gezogen, dafs man eine eiweifssparende Wirk. des Asparagins, wie sie namentlich auch vom Vf. behauptet worden ist, kaum noch annehmen könne. Vf. will es richtiger scheinen, aus den bisher vorliegenden Verss. den Schlufs zu ziehen, dafs das Asparagin bei Herbivoren eiweifssparend wirkt, bei Carnivoren u. Omnivoren dagegen nicht, womit auch die Ansicht von MUNK übereinstimmt. (Cm. 1890. 945—46. 27/12. [Dez.] 90. Breslau.) SACHSSE.

Pio Marfori, *Umwandlung einiger Säuren der Oxalsäurereihe im menschlichen Organismus.* Vf. weist durch seine Verss., die sich zunächst auf die Oxalsäure beschränken, nach, dafs dieselbe zum gröfsten Teile im menschlichen Organismus oxydiert wird. In noch höherem Grade als die freie Säure wird das Natriumoxalat oxydiert. Dabei vermindert sich nach der Einnahme von Oxalsäure die Acidität des Harns beträchtlich durch die aus dieser Oxydation hervorgehenden Carbonate. (ACF. **12**. 250—65. Nov. 1890.) SACHSSE.

W. Nissen, *Einflufs der Alkalien auf Sekretion und Zusammensetzung der Galle.*

Vf. hat an einem gleichmäfsig gefütterten Gallenfistelhunde je 12 Tages- oder Nacht stunden hindurch die Galle aufgefangen u. in den gemessenen zwei-, resp. dreistündlichen Portionen den Gehalt an Gallenfarbstoff spektrophotometrisch, den an gallensauren Salzen durch Ausfällen des Alkoholextraktes mittels Ä. bestimmt. Nachdem er sich überzeugt hatte, dafs selbst nach Einführung von 500 ccm W. in den Magen weder die Menge, noch der Gehalt der Galle an wesentlichen Stoffen gesteigert wird, hat er Alkalien in wechselnder Menge, in 500 ccm W. gelöst, per Schlundsonde eingeführt. Aus den Verss. geht hervor, dafs die Alkalien (Natr. dicarb., Chlornatrium, Natr. sulf., künstliches Carlsbader Salz, Kali acet., Magn. sulf., Natr. salicyl.) in schwächeren Lsgg. keine Erhöhung, in stärkeren Lsgg. aber eine beträchtliche Verminderung der Gallenabscheidung hervorrufen. Dabei weist der Gallenfarbstoff nicht unbeträchtliche Schwankungen auf, während die Gallensäuren durchaus unbeeinflufst bleiben. Die Abnahme der Gallensekretion glaubt Vf. auf eine Salzwirkung beziehen zu müssen. Die Alkalien entziehen wie allen Geweben so auch der Leber W. u. entführen dasselbe als Harn, daher für die Gallensekretion der Leber weniger W. zur Verfügung steht.

Bei der Einführung von Galle oder gallensauren Alkalien in reichlicher Gabe per os kommt es zu einer vermehrten Ausscheidung von Galle u. Gallensäuren, die Gallenfarbstoffsekretion bleibt ungeändert. Während die Steigerung der Gallenmenge 24—36 Stdn. andauert, geht diejenige der Gallensäuren nicht über 12—24 Stdn. hinaus. Die Gallensäuren sind die alleinigen, die Vermehrung bedingenden Faktoren. Die erhöhte Gallensäuremenge kommt infolge einer spezifischen Ausscheidung der aus der Darmhöhle resorbierten Gallensäuren zu stande. Resorption u. Ausscheidung geht Hand in Hand. Dabei erscheint die dem Hunde einverleibte Glykocholsäure nicht oder wenigstens nur zum geringsten Teile als solche wieder in der ausgeschiedenen Galle, die vermehrte Ausscheidung von W. ist der Ausdruck einer durch die Gallensäuren bedingten Reizwirkung auf die Leberzellen. (Cm. 1890. 948—49. 27/12. 90.) SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Wm. Webster, *Reinigung der Abwässer und Schmutzwässer.* Zur Reinigung der Abwässer hat der Vf. eine Methode erfunden, bei der nicht nur die suspendierten, sondern auch die gelösten organischen Bestandteile in unl., leicht entfernbare Verbb. übergeführt werden, ohne dafs an ihre Stelle Chemikalien treten, die oft noch schädlicher sind als die organischen Substanzen. Das Verfahren besteht darin, dafs die Abwässer elektrolysiert werden, wobei als Elektroden Eisenplatten dienen. Es scheint sich am positiven Pol Eisenhypochlorit zu bilden, welches durch die organische Substanz zu Eisenchlorid reduziert wird, u. dieses giebt mit dem am negativen Pol freigemachten Alkali einen Nd. von Eisenhydroxydul, der die gelöste und suspendierte organische Substanz niederschlägt. Die Abwässer passieren in einem Kanale 25 Plattenpaare; jede Platte ist $^1/_2$—1 Zoll dick und bis zu sechs Fufs lang. Die Potentialdifferenz braucht nicht gröfser als 1,8 Volts zu sein. Eine Versuchsanlage befindet sich in Salford, und dort werden täglich 10 Millionen Gallonen Abwässer mit einem Arbeitsaufwande von 400 indizierten Pferdekräften gereinigt. Über die Erfolge der Reinigung vgl. die Mitteilung von BELL (nachstehendes Referat). Die Kosten der Anlage berechnet der Vf. für die angegebene Menge des Abwassers auf 10000 Pfund; dazu kommen die Ausgaben für 5000 Tonnen Gufseisen für die Elektroden zu 4 Pfund die Tonne. Die Elektroden sollen für mehrere Jahre reichen. Die jährlichen Ausgaben für Kohlen, Arbeit etc. sollen 2500 Pfund betragen, aufser denen für die Erneuerung der Elektroden. — Das so gereinigte u. in Bassins abgesetzte W. ist zwar

fäulnisfrei, aber nicht ganz farblos, weil noch Eisenoxydhydrat darin suspendiert ist; um es vollkommen klar zu machen, mufs es filtriert werden, was einen ferneren Aufwand von 1200—1500 Pfund erfordern würde. Der Filterrückstand kann vielleicht als Dünger Verwendung finden, welcher Verwendungsart der Vf. aber keinen besonderen Wert zuschreibt; getrocknet und geglüht geht es in magnetisches Eisenoxyd über, das als ausgezeichnetes Filtriermaterial für die elektrolysierten Wässer Verwendung finden kann. Der Vf. legt zwei Gutachten von Henry Roscoe u. von Alfred E. Fletcher vor, die sich beide sehr empfehlend aussprechen u. ein Hauptgewicht darauf legen, dafs die Menge der reduzierbaren Substanz im W. durch das Verfahren um 60—80 % herabgedrückt werde.

In der Sitzung, in welcher die Arbeit vorgelesen wurde, war der Vf. selbst nicht zugegen, u. die zahlreichen, die Angelegenheit betreffenden Fragen u. Einwendungen wurden von F. G. Worth beantwortet. Auf die Anfrage von Bischof, ob bakteriologische Unterss. der gereinigten Abwässer angestellt seien, erwiderte er, dafs allerdings die Zahl der Mikroorganismen im Kubikzentimeter von 5 Millionen auf 600 reduziert worden sei, dafs aber am folgenden Tage wieder die frühere Zahl im Abwasser erreicht worden sei. Die Anzahl der Bakterien sei, solange nichts über die Schädlichkeit der einzelnen bekannt wäre, ohne Beweiskraft für die Güte des Verfahrens. — W. C. Sillar hat einen Prozefs zur Reinigung der Abwässer angegeben, der auf Fällung beruht u. seit langen Jahren in Kingston angewandt wird. Dabei wird der Nd. gesammelt, u. 10000 Tonnen sind zu 10 Schilling die Tonne als Dünger verkauft worden; die Verwertung des Rückstandes sei das Wichtigste für ein Reinigungsverfahren. Dieser Meinung ist Worth nicht; ob der Nd. des elektrischen Verfahrens Düngungs- u. Handelswert habe, könne er noch nicht beurteilen. Auch eine Kostenberechnung auf den Kopf der Bevölkerung könne mit Sicherheit noch nicht aufgestellt werden. — Jones macht darauf aufmerksam, dafs durch einfaches Schütteln von Abwässern mit Luft dieselben in kurzer Zeit eine erhebliche Reinigung erführen. Der Erfolg der meisten Reinigungsmethoden beruhe zum gröfsten Teil auf der rein mechanischen Einw. der Bewegung der Fl. an der Luft. Dagegen hebt Worth hervor, dafs zur Feststellung des Erfolges der Webster'schen Reinigung immer die Vergleichung mit geschüttelten Abwässern vorgenommen worden sei. — Die Kosten des Verfahrens wurden von Hutchinson als zu niedrig taxiert angesehen; von Worth wurde die Abschätzung verteidigt. Die Geschwindigkeit der Abwässer in den Kanälen, in welchen die Elektrolyse stattfinde, sei 3000 Gallonen in der Stunde bei einer Rohrweite von 18 Zoll. (JSI. **9**. 1093—1100; London Sektion. [1/12.* 90.].) Bodländer.

J. Carter Bell, *Über Flufsverunreinigung und die Reinigung der Abwässer durch Elektricität und andere Methoden.* Der Vf. hat die Abwässer von Salfort seit langen Jahren regelmäfsig unters. u. die Erfolge der verschiedenen zur Reinigung derselben versuchten Methoden durch Analysen der gereinigten Abwässer festgestellt. Die Ergebnisse der Analysen werden mitgeteilt. Die eingehendsten Versuche wurden und werden noch mit dem Webster'schen Verfahren gemacht (vgl. das vorstehende Referat), über welches der Vf. noch einige Einzelheiten bringt. Ferner wurde das „Polarit-“ oder „Internationale System“ geprüft. Bei diesem läuft das W. durch einen Kanal in ein Bassin u. wird unterwegs mit einer kleinen Menge eines „Ferrozon“ genannten Präparates versetzt von der Zus.: W. 20 %, Eisenoxydulsulfat 16,28 %, Eisenoxydsulfat 6,07 %, Aluminiumsulfat 22,20 %, Kohle 4,47 %, in W. unl. Bestandteile 15,20 %, Konstitutionswasser u. a. 15,78 %. Nach dem Absetzen des mit Ferrozon versetzten W. wird es durch ein Gemisch von Sand u. einem Polarit genannten Mittel filtriert. Das „Polarit“ enthält Fe_3O_4 54,52 %, Al_2O_3 6,21 %, MgO 7,24 %, SiO_2 24,92 %, W. 6,13 %, Kalk, Kohle und Alkalien 0,98 %. Dieses Filter reduziert die Menge der organ. Substanz bis um 80 %, ohne auch nach längerem Gebrauch seine Wirksamkeit einzubüfsen. In Acton bei London ist das Polaritfilter schon seit drei

Jahren in Anwendung u. mit gutem Erfolge, wie aus mitgeteilten Analysen hervorgeht. (JSI. **9.** 1101—1107; Manchester Sektion. [7/11.* 90.].) Bodländer.

Carl Fränkel u. **C. Piefke,** *Filteranlagen für städtische Wasserleitungen.* Die Referenten hatten folgende Schlufssätze zur Diskussion aufgestellt: 1. Jedes Oberflächenwasser mufs vor dem Gebrauche als Trinkwasser von etwaigen Infektionsstoffen befreit werden. 2. Für diesen Zweck ist in allen denjenigen Fällen, in denen es sich um etwas gröfsere Mengen von W. handelt, die Sandfiltration als das unter den bestehenden Verhältnissen brauchbarste und vollkommenste Verfahren anzusehen. Die Leistungeu der Sandfilter sind allerdings nicht, wie man das vielfach angenommen hat, durchaus zuverlässige u. unter allen Umständen befriedigende. Die Sandfilter sind keine keimdicht arbeitenden Apparate, aber bei verständiger Handhabung gelingt es, diesen Mangel auf ein sehr geringfügiges Mafs zu beschränken. 4. Erforderlich hierfür sind: a. gutes, möglichst wenig verunreinigtes Rohmaterial (unfiltriertes W.); b. geringe Filtrationsgeschwindigkeit; c. gleichmäfsige Thätigkeit der Filter; d. Verzicht auf die im Anfange einer jeden Filterperiode gelieferten Wassermengen.

Der Erstgenannte beleuchtet die in Betracht kommenden Wasserbezugsquellen, unter denen das Oberflächenwasser von jeher wegen gewisser Vorzüge — u. vor allen Dingen, weil es überall reichlich vorhanden u. leicht zu erlangen ist — in Betracht gekommen ist; es besitzt aber den Nachteil, immer Infektionen ausgesetzt zu sein, weshalb seine Reinigung von allen darin befindlichen Mikroorganismen unbedingt gefordert werden mufs. Mittel, dieser Forderung der Hygiene gerecht zu werden, giebt es dreierlei. Einmal, chem. Substanzen, welche aber aus gewissen Gründen unanwendbar sind. Vielleicht gelingt es einmal durch Ozon, sobald man dasselbe in gröfserer Menge aus dem Luft-O darzustellen vermag, eine Sterilisierung zu erzielen. Dann käme die Siedehitze in Betracht, welche aber ebenfalls das W. in anderer Beziehung (Geschmack) verschlechtert, u. schliefslich die mechanische Reinigung. Die Filtration befreit das W., wie man zuerst bei den verschiedenen Hausfiltern beobachtet hat, nicht von allen Bakterien. Alle die vielen Kohle-, Eisenschwamm-, Papier-, Glaswollefilter etc. erwiesen sich als durchlässig für Bakterien. Ja zum Teil verschlechtern sie das ihnen anvertraute W. sogar, anstatt es zu verbessern. Die von dem Filterkörper zurückgehaltenen org. Stoffe bieten den Mikroorganismen einen willkommenen Nährboden, u. so erklärt es sich, dafs die Mehrzahl der eben erwähnten Filter geradezu als Bakterienbrutstätten dienen u. das W. keimreicher entlassen, als sie es empfangen haben. Nur einige wenige Vorrichtungen machen hiervon eine Ausnahme, nämlich verschiedene Asbestfilter u. die von Chamberland angegebenen Thonfilter (**84.** 711), aber auch diese keimdichten Filter verlieren im Laufe weniger Tage die Eigenschaft, Bakterien zurückzuhalten; letztere durchwachsen das Filter, um in das Filtrat überzugehen, u. sollen sie dann wieder brauchbar werden, so bedürfen sie einer sehr sorgfältigen Reinigung mittels bakterientötender Mafsnahmen. Für umfangreichere Anlagen macht aber die Asbest- und Thonfilter ihre geringe quantitative Leistungsfähigkeit unmöglich. Es bleibt also nichts übrig, als Sandfilter zu nehmen. Fränkel bespricht nun die Vorgänge bei der Sandfiltration und die Frage, ob dieselben im stande sind, die Beseitigung der Infektionsstoffe zu bewirken. Hierbei werden die in Gemeinschaft mit Piefke (**90.** I. 720) ausgeführten Verss. wiedergegeben und betont, dafs ein entschiedener Zusammenhang zwischen den bakteriellen Eigenschaften des Schmutzwassers u. des Reinwassers existiere. Das von einem sehr bakterienreichen Oberflächenwasser erhaltene Filtrat enthalte stets mehr Bakterien, wie das aus einem bakterienärmeren Ausgangsmaterial gewonnene, filtrierte W. (Proskauer, **90.** II. 824). Dafs die Sandfilter nicht keimdicht arbeiten, ergiebt sich auch aus einem Mangel ihrer Funktion. Die Anfangszeit einer jeden Filterperiode ist von besonderer Gefährlichkeit, denn hier hat sich noch nicht die eigentliche filtrierende Schlammdecke (Plagge u. Proskauer, **87.** 1465; Piefke, **89.** II.

801; **90**. II. 207) gebildet, sondern das Filter hat noch die Eigenschaft eines feinen Siebes u. läfst die organisierten Verunreinigungen hindurch. So finden sich in der Anfangsperiode reichliche Mengen von Bakterien im Filtrate, und so kommt es zu einer Durchsetzung u. zu einer Infektion der tieferen Filterschichten. Sind gerade in dieser Zeit gefährliche Bakterienarten im zu filtrierenden W., so steht diesen der Weg in das Filtrat frei. Selbst wenn man die ersten Filtrate nicht zum Gebrauche verwendet, so bleibt doch die Möglichkeit, dafs sich die schädlichen Keime in den unteren Schichten ansiedeln und später ins Filtrat gelangen. Hierin liegt ein offenbarer Mangel der Sandfiltration. Auch zu Ende der Filtrationsperiode kann sich eine erhöhte Anzahl von Mikroorganismen im filtrierten W. zeigen, wie dies PIEFKE (l. c.) früher nachgewiesen hat. Daraus ergiebt sich die Forderung, dafs die im Anfang einer Filterperiode gelieferten Wassermengen nicht zum Gebrauch zugelassen werden dürfen, dafs unter allen Umständen möglichst langsam filtriert werden soll, der Druck bei der Filtration nicht allzu hoch gesteigert werden und schliefslich jede Unregelmäfsigkeit und jede gröfsere Störung des Betriebes nach Kräften vermieden werden soll. Ein verständig geleitetes Sandfilter vermag die Menge der ihm zufliefsenden Mikroorganismen auf fast den 1000 sten Teil zu reduzieren; von 1000 Bakterien hat demnach nur ein einziges die Aussicht, das Filter zu passieren.

Der Korreferent, O. PIEFKE, spricht über den technischen Betrieb der Filtration, die Konstruktion der Filter u. der Regulierung der Filtration (**90**. II. 207), vergleicht die offenen u. bedeckten Filter hinsichtlich ihrer Wirkungsweise u. kann letzteren vor den ersteren nur den Vorzug einräumen, dafs diese auch während des Winters keinen Betriebsstörungen ausgesetzt sind.

An diese beiden Vorträge schlofs sich eine *Diskussion* an, in der GRAHN (Detmold) die von FRÄNKEL und PIEFKE (**90**. I. 720) angewandten Versuchsbedingungen als den praktischen Verhältnissen entsprechend nicht anerkannt; er hält es also noch nicht für erwiesen, dafs die Sandfilter keine keimfrei arbeitenden Apparate seien; zum Gelingen der Filtration wäre erforderlich: 1. ein gutes, möglichst wenig verunreinigtes Rohmaterial, 2. eine vorhergehende Klärung, 3. das W. aus einem mit neuem Sand beschickten oder durch Abnahme des Schmutzes gereinigten Filter so lange unbenutzt abfliefsen zu lassen, bis sich eine richtig arbeitende Filterschicht gebildet hat, 4. durch Erfahrung festgestellte Filtergeschwindigkeiten u. Filterdrucke, welche örtlich ein befriedigendes Resultat geben, streng innezuhalten, 5. zu dem Zwecke Einrichtungen zu haben, die das durch jedes einzelne Filter gehende Wasserquantum u. den Druck kontinuierlich erkennen lassen, u. 6. stets genügende Filterflächen in Reserve zu haben, um verschmutzte Filter rechtzeitig ausschalten u. durch frische ersetzen zu können.

FISCHER (Kiel) giebt wegen der ungenügenden Leistungen der Sandfilter dem Grundwasser den Vorzug, welches jetzt nach dem von OESTEN und PROSKAUER (**90**. II. 825) angegebenen Verfahren auch leicht vom lästigen Eisengehalte befreit werden kann. Redner hat dasselbe in ziemlich grofsem Mafsstabe in Kiel mit Erfolg angewandt und nur bei der Lüftungsvorrichtung selbst kleine Abänderungen angebracht.

KÜMMEL (Altona) bemängelt die Holzkonstruktion der von FRÄNKEL u. PIEFKE angewandten Versuchsfilter, welche nicht dicht genug ist, um Bakterien zurückzuhalten. Auch hätten dieselben mit einem höheren Filterdrucke, als der gewöhnlich übliche (50—100 mm), gearbeitet.

FRÄNKEL widerlegt die Bedenken und erwähnt, dafs Versuche an grofsen gemauerten Filtern, welche PIEFKE angestellt hat, genau zu denselben Ergebnissen geführt haben, wie die früheren Experimente mit den Holzfiltern. (DVG. **23**. 38—94. [11/9.* 90.] XI. Vers. Deutsch. Ver. f. öffentl. Ges.-Pflege. Braunschweig.) PROSKAUER.

Hähner u. **E. Pfeiffer,** *Beitrag zur Frage nach den Mengen der zur Ernährung der Säuglinge notwendigen Nährstoffe.* Von den Vff. bestimmte der erstgenannte an seinem eigenen Kinde die tägliche Gewichtszunahme u. Milchmenge, welche es einführte, PFEIFFER dagegen analysierte von Zeit zu Zeit, im ganzen viermal, die Milch der Mutter jenes Kindes. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Milch in der	% Eiweifs	% Fett	% Zucker	% Salze
2. Woche	2,081	2,578	6,532	0,224
4. Woche	2,052	2,610	4,694	0,212
7. Woche	2,341	2,682	6,110	0,212
23. Woche	1,168	4,753	6,996	0,191

Von der 1. bis 4. Woche nahm das Kind von 10—19,4% seines Körpergewichtes zu, dann von der 4. bis 10. Woche auf 13,0% ab, um von der 10. Woche ab bis zur 23. auf 15,5% wieder zuzunehmen. (Pädiatr. Arbeiten 1890. Berlin; Hyg. Rundschau. **1.** 70—72. 15/1.) PROSKAUER.

J. H. Vogel, *Eine efsbare Erde.* In der Nähe von Penacova, ca. 25 km nordöstlich von Coimbra, findet sich eine Schieferart, welche nach Art des Tabaks seit vielen Generationen von den Dorfbewohnern mit Leidenschaft gekaut wird. Die efsbare Erde ist ein glimmerreicher, talkartiger Thonschiefer, der gelegentlich mit Quarzäderchen durchsetzt ist; er ist fettig anzufühlen, sehr weich, leicht mit dem Fingernagel zu ritzen u. von hellgrauer Farbe. Ob in dem Schiefer eine nervenreizende Substanz, ein Alkaloid oder Arsen, enthalten ist, wagt Vf. noch nicht zu entscheiden. Zwei Proben ergaben übereinstimmend 0,228% N, d. i. ca. die doppelte Menge N, die in den aus demselben Distrikte stammenden Ackererden gefunden wurden. Fachgenossen stellt Vf. zur näheren Unters. gern Material zur Verfügung. (ChZ. **15.** 44. Coimbra.) HEFELMANN.

Bernhard Fischer, A. Sartori u. **G. Runschke,** *Fälschungen in Deutschland.* (Jahresber. d. städt. Unters.-Amtes Breslau. 1889—90.) *Butter* enthielt zu viel W., NaCl, war ranzig u. nur in zwei Fällen mit fremden Fetten verfälscht, in denen Margarine als Naturbutter verkauft wurde. — *Schokolade* zeigte starken Stärkezusatz. — *Essig* wimmelte von Tierchen. — *Margarine* war verdorben. — *Milch* war abgerahmt, mit W. gestreckt, oder beides zusammen, oder endlich mit Soda versetzt u. verdorben. — *Lebkuchen* wies Milbeneier auf. — *Champignons* waren wurmstichig, verschimmelt u. in Zers. begriffen. — *Schinken* zeigte Milben, *Rindfleisch* Verwesung, *Schmalz* Zusatz von Baumwollsamenöl, *Schweinefleisch* Verwesung; *Einmacheöl* für Nahrungsmittel, ein Gemisch von Oliven- u. Sesamöl, war verdorben, ebenso *Würste,* in denen sich auch Milben vorfanden. — *Küchenutensilien:* Sn-Näpfe für Kinder enthielten mehr als 10% Pb. — *Petroleum* entflammte bei 19° bei 760 mm. — *Polierflüssigkeit* war zu beanstanden wegen Gehaltes an freier HNO_3 u. Hg. — *Wasserfarben* wiesen PbO_2, $PbCO_3$, $PbCrO_4$ auf. — *Trockenstäbe für Wäsche* waren mit Schweinfurter Grün gefärbt. — *Bier.* Eine sehr ausgedehnte Kontrolle lieferte im allgemeinen gute Resultate. Pb u. Cu fand sich in Bieren, welche Druckapparate passieren, jedoch nicht in allen. Unterss. von Bieren vor u. nach der Passage durch die Druckapparate ergaben, dafs der Metallgehalt nicht dem Brauprozesse, sondern den Druckapparaten entstammt, u. dafs derselbe durch vorsichtige Handhabung der Apparate vermieden werden kann. — *Brot.* Vff. beschreiben eine rationelle Brotkontrolle: Prüfung, ob gut gebacken, ferner auf Verhältnis von Rinde u. Krume, Asche- u. Wassergehalt derselben. — *Butter.* Die Prüfung geschah auf erhöhten Gehalt an W. u. NaCl, ferner auf fremde Fette u. auf Genufsfähigkeit. Beanstandete Proben zeigten 15,59, 45,25, 16,00, 45,76, 43,37, 13,04, 26,71, 21,90, 43,63 u. 46,20% W. in Verb. mit 10,47, 6,53, 7,80, 5,08, 3,97, 7,00, 4,22, 1,67% NaCl u. 3,7,

10,6, 8,72, 4,42, 6,05 BURSTYN'sche Säuregrade. Die Prüfung auf fremde Fette nehmen Vff. zunächst nach KÖTTSDORFER vor, reines Naturbutterfett zeigt die Verseifungszahl 221—231, Margarine dagegen 195—198, u. dann erst nach REICHERT-MEISSL-WOLLNY. Großer Zusatz von NaCl scheint in Schlesien zur Verdeckung des ranzigen Geschmackes beliebt zu sein; ferner kommt „Butter mit Pottasche" vor, welche sehr viel W. enthält, so daß der Zusatz von Pottasche zur Verdeckung einer betrügerischen Wässerung dient. (VAN HAMEL-ROOS konstatierte jüngst einen ähnlichen Fall bei Schweinefett (**90.** I. 606; **91.** I. 271. D. Ref.) (Forts. folgt.) (RFa. **4.** 93—96. Breslau. Städt. Untersuchungsamt.) HEFELMANN.

S. W. Abbott, *Fälschungen in den Vereinigten Staaten.* Verfälscht waren *Milch, Schweinefett, Weinstein, Melasse, Essig, Pfeffer* u. *Kaffee,* ferner folgende Drogen: *Salpetrigsäureäther, Jalappe* (ein Gemisch aus Magnesiumcitrat u. Olivenöl). *Kosmetische Mittel* enthielten schädliche Metalle. — Verf. bespricht noch die Maßnahmen der Regierung der Ver. Staaten gegen die Verfälschung der Nahrungsmittel. Bei der Beurteilung der Zusätze tritt eine Trennung der gesundheitsschädlichen und -unschädlichen Stoffe ein. (RFa. **4.** 96. Boston.) HEFELMANN.

G. Denigès, *Verfälschung der Milch mit Ammoniumdicarbonat.* In einer Probe fand Vf. 1,45 g, in einer anderen 1,87 g NH_4HCO_3 pro Liter. Der Nachweis gelingt leicht, wenn man 2 ccm Milch mit 2 ccm Seifensiederlauge schüttelt u. über die Fl. einen unten kugelig verdickten u. mit NESSLER's Reagens benetzten Glasstab hält. Bei 0,25 g $NH_4.HCO_3$ pro Liter tritt noch Rötung des Tropfens Reagens ein. Bei geronnener Milch ist die Probe nicht zulässig, da bei der Milchsäuregärung beträchtliche Mengen von ammoniakalischen Prodd. auftreten; auch in der Wärme ist dieselbe nicht sicher. (RFa. **4.** 97. Bordeaux.) HEFELMANN.

Fälschungen des Getreides *in Rußland.* Händler fälschen daselbst Getreide bis zu 20% mit Ähren, Staub, Sand, Stroh, Trespen und anderen Abfällen beim Dreschen. (RFa. **4.** 98.) HEFELMANN.

Van Hamel Roos, *Künstliche Kaffeebohnen.* (Vgl. KORNAUTH **90.** II. 165.) Anknüpfend an eine Notiz der Magdeburger Ztg., zufolge deren demnächst die Herstellung u. der Verkauf von Maschinen zur Darst. künstlicher Kaffeebohnen behördlich untersagt werden soll, bespricht Vf. die schweren Schädigungen, die das Publikum durch die Fabrikation dieser Produkte erleiden kann u. beschreibt ein solches Präparat, aus Altona stammend. Dasselbe hatte einen an schlechte Schokolade erinnernden Geschmack, enthielt Cellulose, stärkeführende Stoffe etc. und hatte nichts mit Kaffee gemein. Vf. greift schließlich noch auf den von ihm unters. „Amsterdamer Kaffee" zurück (**90.** I. 606). (RFa. **4.** 99. Amsterdam.) HEFELMANN.

Patente.

Farbenfabriken, vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld. *Darstellung gelber, beizenfärbender Farbstoffe des Dioxy-β-methylcumarins.* Das Dioxy-β-methylcumarinsäureanhydrid, welches an sich schon einen ausgesprochenen Farbstoffcharakter besitzt, wird durch Einführung saurer Gruppen, wie Chlor u. Brom, in Produkte übergeführt, welche auf Wolle ganz nach Art der Alizarinfarben färben. Die Bromierung erfolgt durch allmählichen Zusatz von Brom zu der alkoh. Lsg. des Anhydrids, Erwärmen auf 60° u. Eingießen in kaltes W., wobei sich das Dibromprodukt abscheidet. Die Chlorierung erfolgt durch Einleiten von Chlor in das in Eisessig suspendierte Dioxymethylcumarinsäureanhydrid. (Pbl. **11.** 664. DRP. 52927. 30/11. 90.)

Th. Peters, Chemnitz. *Verwertung der Eisenrückstände, welche von der Reduktion organischer Nitroverbindungen herrühren.* Die Eisenrückstände, wie solche in der Hauptsache bei der Fabrikation von Anilin u. dessen Homologen, von Naphtylamin, von Phenylen- u. Toluylendiamin u. von anderen organischen Amidoverbb. sich ergeben, werden der Einwirkung von Schwefelsäure in verschiedenen Konzentrationsgraden, mit oder ohne Zusatz eines oxydierend wirkenden Mittels, unterworfen. Es wird auf diese Weise ein in der Regel basisches Ferrisulfat, je nach der Konz. der angewandten Schwefelsäure, in gelöstem Zustande oder in fester Form gewonnen. (Pbl. **11**. 706. DRP. 52 803. 28/12. 89.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co., Elberfeld. *Darstellung von Dijodphenoljodid, Dijodresorcinmonojodid und Jodsalicylsäurejodid.* Die Darst. der vorgenannten Jodsubstitutionsprodd., welche wie diejenigen des Hauptpatentes, das Jodatom am Sauerstoffe gebunden enthalten, werden nach dem Verfahren des Hauptpatentes erhalten, wenn an Stelle von den dort verwendeten Phenolen: Thymol u. β-Naphtol nunmehr Phenol, Resorcin oder Salicylsäure in alkal. Lsg. in eine Lsg. von Jod in Jodalkalien eingebracht wird. Die neuen Körper sollen ebenfalls pharmazeutischen Zwecken dienen. (Pbl. **11**. 707. DRP. 52 828. 30/8. 89. — I. Zus.-P. zu Nr. 49 739. 9/3. 89; **90**. I. 368.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co., Elberfeld. *Darstellung von Jod-o-Oxytoluylsäurejodiden.* Die Darst. der neuen Jodsubstitutionsprodd. geschieht in gleicher Weise wie es im I. Zusatzpatente Nr. 52 828 für diejenigen der Salicylsäure beschrieben ist, indem an Stelle der letzteren deren höhere Homologe: die o-Oxy-o-, m- u. p-Toluylsäuren verwendet werden. Die neuen Körper sollen gleichfalls pharmazeutischen Zwecken dienen. (Pbl. **11**. 707. DRP. 52 833. 7/1. 90. — II. Zus.-Pat. zu Nr. 49 739. 9/3. 89; **90**. I. 368.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.. Elberfeld. *Darst. wasserlöslicher indulinartiger Farbstoffe.* Durch Zusammenschmelzen von Azobenzol mit p-Phenylendiamin bei 150—200° in Ggw. von etwas salzsaurem p-Phenylendiamin, Chlorammonium oder Oxalsäure, Auflösen der Schmelze in verdünnter Salzsäure und Aussalzen wird ein wasserlöslicher, violetter Farbstoff erhalten, welcher ein aufserordentliches Färbevermögen besitzen soll. Bei Anwendung von Azotoluol geht die Farbstoffbildung etwas weniger glatt; der entstehende Farbstoff verhält sich demjenigen aus Azobenzol vollständig analog. (Pbl. **11**. 711. DRP. 53 198. 6/2. 89.)

Dahl & Co., Barmen. *Darstellung von Dinitrodibenzylbenzidin und -tolidin und Überführung derselben in Diamidodibenzylbenzidin und -tolidin.* Durch Erhitzen von 1 Mol. Benzidin, bezw. Tolidin mit 2 Mol. p-Nitrobenzylchlorid in wss. Suspension auf ca. 100° erhält man Dinitrodibenzylbenzidin, bezw. -tolidin, welches durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure vom unveränderten Benzidin befreit wird. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure werden die entsprechenden Diamidoprodukte gewonnen, deren Diazoverbb. direkt färbende Baumwollfarbstoffe liefern. (Pbl. **11**. 711. DRP. 53 282. 13/4. 89.)

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M. *Darstellung von Farbstoffen aus Fluoresceïnchlorid.* Fluoresceïnchlorid und dessen Halogensubstitutionsprodd. reagieren ebenso wie mit Aminen in dem Verfahren des Patentes 49 057, auch mit Amidophenoläthern, wie Anisidin, Phenetidin, Amidokresolmethyläther, Amidophenolbenzyläther. Die dabei entstehenden Farbstoffe, welche sich vor den aus Aminen erhaltenen durch lebhaftere blauere Töne u. gröfsere Lichtechtheit auszeichnen, sind gleich jenen unl. in W. u. l. in Sprit. Durch Sulfurierung werden dieselben wasserlöslich gemacht. (Pbl. **11**. 711. DRP. 53 300. 19/10. 89. — II. Zus.-Pat. zu Nr. 48 367. 3/7. 88.)

L. Durand, Huguenin & Co., Basel, Schweiz. *Darstellung von Kondensationsprodukten des Tannins mit α- und β-Naphtylamin.* Trägt man trockenes Tannin in die dreifache Menge geschmolzenen α- oder β-Naphtylamins ein u. erhitzt schliefslich auf 160—180° so lange, als noch ein lebhaftes Schäumen das Entweichen von Wasserdämpfen anzeigt, so krystallisiert beim Erhitzen das betreffende Gallonaphtylamid aus. Durch Behandeln mit Benzol, worin die Gallonaphtylamide fast unl. sind, werden sie vom Naphtylamin befreit. Das α-Naphtylamid schmilzt bei 163, die β-Verb. bei 216°. (Pbl. **11**. 711. DRP. 53 315. 22/9. 89.)

P. Seidler, Huddersfield, England. *Darstellung einer β-Naphtolcarbonsulfosäure.* Um die β-Naphtolcarbonsäure des Patentes Nr. 31 240 in eine Sulfosäure überzuführen, wird die vollkommen trockene Säure allmählich unter guter Abkühlung in rauchende Schwefelsäure eingerührt. Hierbei ist Sorge zu tragen, daſs die Temperatur des Sulfurierungsgemisches nicht über 25° steigt, da sonst Kohlensäure abgespalten und die SCHÄFFER'sche β-Naphtolmonosulfosäure gebildet wird. Das Sulfurierungsgemisch wird nach dem Erkalten langsam in kaltes W. eingegossen, worauf nach einiger Zeit die β-Naphtolcarbonmonosulfosäure in feinen Nadeln auskrystallisiert. (Pbl. **11**. 711. DRP. 53 343. 21/6. 89.)

B. Loomis, Hartford, Connecticut, V. St. A. *Apparat zur Carburierung von Generator- und Wassergas.* An dem durch das Hauptpatent geschützten Apparat zur Erzeugung von Generator-, bezw. Wassergas ist in die Wassergasleitung eine Mischvorrichtung eingeschaltet, durch welche das Gas mit fein verstäubtem Öl gemischt wird. Dieses Gemisch gelangt in eine Reihe von Retorten oder eine Carburierkammer, welche durch einen Teil des Generatorgases geheizt werden. In diesen findet eine allmählich sich steigernde Erhitzung des Gemisches statt, wodurch dasselbe in ein haltbares Leuchtgas verwandelt wird. (Pbl. **11**. 712. DRP. 52 712. 4/6. 89. — Zus.-Pat. zu Nr. 49 224. 4/11. 88.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. *Erzeugung violetter bis schwarzer Farben auf chromgebeizter Wolle mit Hilfe von Azofarbstoffen aus 1-8-Dioxynaphtalin.* Zur Kombination oder Kuppelung des 1-8-Dioxynaphtalins zu Azofarbstoffen kann man statt der im Hauptpatente benutzten Naphthionsäure und β-Naphtylamin-α-sulfosäure auch 1-5-α-Naphtylaminsulfosäure (ERDMANN, Annalen der Chemie **247**. 315) oder β-Naphtylamin-γ-sulfosäure (DRP. Nr. 29084, vgl. **5**. 632), β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Pat. 22 547, vgl. **4**. 385), β-Naphtylamin-δ-sulfosäure (Pat. 39 925, vgl. **8**. 467, und 44 248, vgl. **9**. 553) oder das Gemisch der nicht getrennten schwer löslichen β-Naphtylaminsulfosäuren nach Patent Nr. 20 760 (vgl. **4**. 107) anwenden. Beim Färben von chromierter Wolle mit diesen Asofarbstoffen erhält man blaue bis schwarze Azofärbungen. (Pbl. **11**. 726. DRF. 52 958. 8/6. 89. — Zus.-Pat. zu 51 559. 30/4. 89; C. **90**. II. 936.)

K. Oehler, Offenbach a. M., *Darstellung eines wasserlöslichen, beizefärbenden Baumwollfarbstoffs aus Indulin.* Das bei der gewöhnlichen Indulinschmelze als Endprodukt erhaltene, in W. nahezu unl. sogenannte Spritindulin, dessen Base die Formel $C_{36}H_{27}N_5$ zugeschrieben wird, geht leicht u. vollständig in einen wasserlöslichen Farbstoff über, wenn es mit p-Phenylendiamine auf 150—300° erhitzt wird. Der resultierende Farbstoff färbt tannierte Baumwolle grünstichig blau. (Pbl. **11**. 748. DRP. 53 357. 30/7. 89.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co., Elberfeld, *Darstellung von Diamidophenyltolylsulfon und dessen Mono- und Disulfosäure.* Wie das Benzidinsulfon, bezw. Tolidinsulfon sich nach dem Verfahren der Patente Nr. 33 088 und 44 784 bildet, so entsteht auch aus dem Diamidophenyltolyl des Patentes Nr. 52 830 beim Eintragen seines Sulfates in stark rauchende Schwefelsäure und Erhitzen des Gemisches auf 80—100° ein Sulfon. Dieses Sulfon, welches einen grüngelben amorphen, in h. verd. Salzsäure ll. Nd. bildet, läſst sich durch Eintragen in rauchende Säure u. Erhitzen des Sulfurierungsgemisches über 120° in eine Mono- und Disulfosäure überführen. (Pbl. **11**. 748. DRP. 53 436. 12/12. 88. — II. Zus.-Pat. zu 33 088. 20/1. 85. — I. Zus.-Pat. 44 784. 9/2. 88; C. **88**. 1602.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co., Elberfeld, *Neuerung in dem durch die Patente Nr. 35 341, 40 954, 43 493 und 45 342 geschützten Verfahren zur Darstellung rotbrauner, violetter und blauer direkt färbender Azofarbstoffe.* Analoge Farbstoffe, wie aus Benzidin u. Tolidin nach dem Verfahren der Patente Nr. 35 341, 40 954, 43 493, 45 342 erhalten werden, lassen sich auch aus der in der Patentschrift Nr. 52 839 beschriebenen Base, dem Diamidophenyltolyl, darstellen. Die so erhaltenen Farbstoffe ähneln in ihren Nüancen mehr denjenigen des Benzidins als denjenigen des Tolidins. (Pbl. **11**. 748. DRP. 53 494. 27/11. 88.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. *Darstellung eines blauvioletten substantiven Azofarbstoffs aus 1-8-Dioxynaphtalin.* Als weiterer brauch-

barer Farbstoff ist denjenigen des Hauptpatentes der durch Kombination von 1 Mol. der Disazoverbindung des o-Dianisidins mit 2 Molekülen 1-8-Dioxynaphtalin erhaltene hinzuzufügen. (Pbl. **11.** 748. DRP. 53 499. 9/6. 89. — Zus.-Pat. zu 52 140. 30/4. 89; C. **90.** II. 864.)

Notizen.

Hanns v. Jüptner, *Chemisch-kalorische Studien über Generatoren u. Siemens-Martinöfen.* Forts. v. **88.** 1254. (Ö. **38.** 428—32.)

A. Müller, *Die Düngung der Moore mit Kalisilikat.* (LJa. **19.** 641—48.)

B. Tacke, *Über den Wert der Torfstreu. Entgegnung auf die Abhandlung: Die Holzwolle als Streumaterial und ihre Zersetzungsfähigkeit von Dr. E. Ramann, Dirigent der chemisch-physikalischen Abteilung im forstlichen Versuchswesen in Eberswalde und von Kalitsch, Forstassessor.* (LJa. **19.** 677—682).

P. Marguerite-Delacharlonny, *Die Chlorose und das Eisensulfat.* (Journ. d'agricult. pratique 1890. **1.** 851—55. u. 241—43; Bied. **19.** 701—6.)

E. Ramann, *Die Einwirkung der Streuentnahme auf Lehmböden.* (Ztschr. für Forst- u. Jagdwesen; Bied. **19.** 801—5.)

A. Emmerling u. **G. Loges**, *Bericht über die Anbauversuche mit Braugerste in Schleswig-Holstein 1889.* (ZBr. **13.** 461—68.)

S. Weinwurm, *Über die Verteilung der einzelnen Bestandteile des Roggen- und Weizenkorns auf die verschiedenen Mahlprodukte.* (ÖU. **19.** 163—72.)

A. Stood, *Über die Verschiedenheit von Roggen vom linken und rechten Weserufer.* (LVSt. **38.** 89—92.)

F. Ravizza, *Düngungsversuch mit Weizen.* (Staz. **18.** 273—82; Bied. **19.** 522—23.)

P. Genay, *Über den Einfluſs der Düngung auf die Ernten.* (Ann. agron. **16.** 193—220; Bied. **19.** 523—30.)

C. Hugues, *Beitrag zum Studium der Wirkungen von verfrühtem oder verspätetem Verschneiden der Weinreben.* (Staz. **18.** 283—96; Bied. **19.** 533—35.)

P. Gorry, *Feldversuche mit Weizen, Sommergerste und Zuckerrüben.* (Journ. d'agric. prat. 1890. I. 142—43; Bied. **19.** 535—36.)

Neue Bücher

bei der Redaktion eingegangen.

L. Weis, *Lehrbuch der Mineralogie und Chemie* in zwei Teilen für höhere Lehranstalten und zum Selbststudium. Erster Teil. Allgemeine Chemie u. Mineralogie. Bremen 1891. M. Heinsius Nachfolger.

Annuaire *pour l'An 1891* publié par le Bureau des Longitudes. Avec des Notizes scientifiques. Paris, Gauthier-Villars et fils.

L. Busemann, *Chemiestunden in der Volksschule*, Lehrerheft zur „Chemie für die Volksschule". Mit zahlreichen auch von den Schülern selbständig ausführbaren Versuchen. Hannover-Linden 1891. Verlagsanstalt von Carl Manz.

L. Busemann, *Chemie für die Volksschule.* Mit zahlreichen von den Schülern selbständig ausführbaren Versuchen und etwa 340 Fragen u. Aufgaben. Hannover-Linden 1891. Verlagsanstalt von Carl Manz.

Carl Schädler, *Biographisch-litterarisches Handwörterbuch der wissenschaftlich bedeutenden Chemiker.* Berlin 1891. R. Friedländer & Sohn.

Schluſs der Redaktion: den 27. Jan. 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band I. No. 8. 18. Februar.

Apparate.

B. Fischer, *Emaillierte Wasserbäder mit emaillierten Einsatzringen.* Um Spuren Cu, welche sich bei Anwendung von Cu-Wasserbädern stets bei der Unters. von Leichenteilen etc. vorfinden, auszuschliefsen, verwendet Vf. emaillierte eiserne Wasserbäder mit ebensolchen Einsatzringen, die sehr haltbar sein sollen. (Geliefert von J. H. Büchler-Breslau.) — Emaillierte Wasserbäder mit Porzellaneinsatzringen, welche die betr. Verunreinigung ebenfalls ausschliefsen, sind schon längst im Gebrauche an Stelle kupferner Bäder mit kupfernen Ringen, die Vf. im Auge hat. D. Ref. — Um jede Spur Cu bei toxikologischen Unterss. auszuschliefsen, will Vf. auch die messingenen Brenner vermeiden. (ChZ. **15**. 76; PZtg. **36**. 47; PCH. **32**. 46. Breslau. Städt. Unters.-Amt.) Hefelmann.

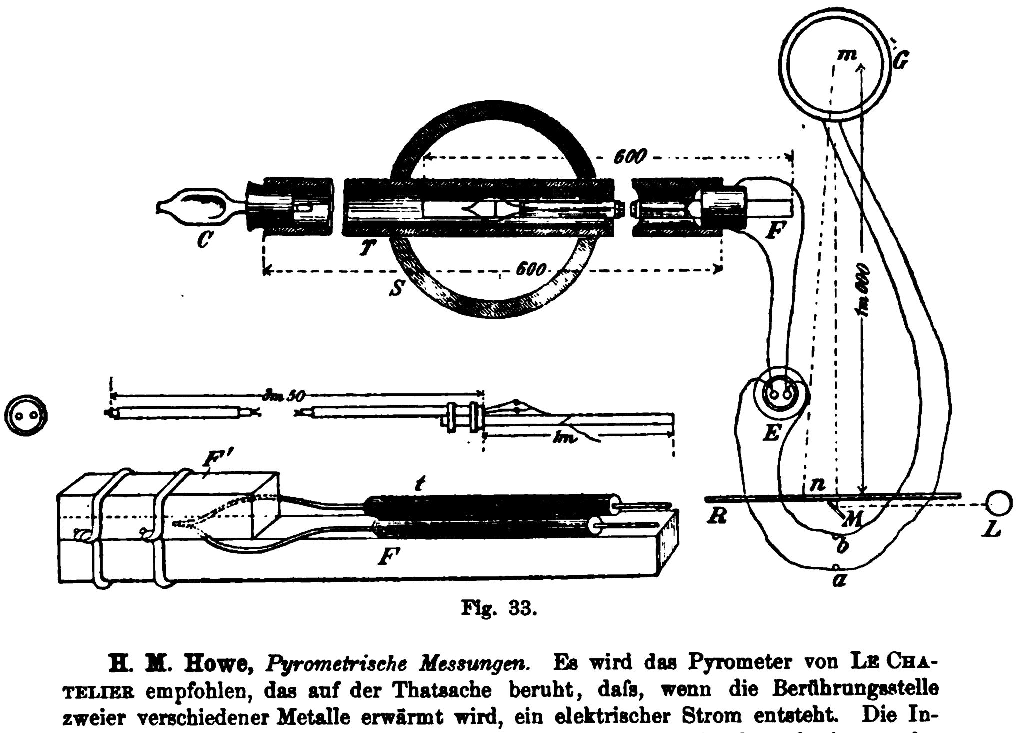


Fig. 33.

H. M. Howe, *Pyrometrische Messungen.* Es wird das Pyrometer von Le Chatelier empfohlen, das auf der Thatsache beruht, dafs, wenn die Berührungsstelle zweier verschiedener Metalle erwärmt wird, ein elektrischer Strom entsteht. Die Intensität des Stromes hängt bei gleichbleibendem Widerstand im Stromkreis von der elektromotor. Kraft ab, u. dieser Widerstand steigt mit der Temperatur. Sind die das Paar bildenden Metalle homogen, so ist die elektromotorische Kraft unabhängig von der Gröfse der Berührungsstelle, so dafs ganz dünne Drähte benutzt werden können. Der Stromerreger besteht aus zwei dünnen Drähten (Fig. 33 in $^1/_1$ Gröfse); der eine

ist reines Pt, der andere eine Legierung von Pt mit 10% Rh. Durch Verwendung so dünner Drähte und des aperiodischen Galvanometers von DEPREZ u. D'ARSONVAL wird die Temperatur sehr schnell angezeigt, schon nach 5 Sekunden Einw. *S* bedeutet (Fig. 33 einen kleinen Gasofen, in welchem das Rohr *T* angebracht ist. In *T* bringt man den zu untersuchenden Körper (hier Fig. 33) zwei aufeinander gelegte, mit für die Drähte mit ausgefeilten Rinnen versehene Stahlstücke. *E* ist ein Kühlgefäß mit W. für die äußeren Drahtenden, von wo aus Cu-Drähte nach dem Galvanometer *G* führen. Von der Lichtquelle *L* ausgehendes Licht wird von dem festen Spiegel *M* auf den Spiegel von *G*, *m*, geworfen, von wo aus der Lichtstrahl auf die durchsichtige Skala *R* spielt. Fig. 33 ist eine Vorrichtung zur Best. der Temp. in Flammöfen, Bessemerbirnen etc. Pt darf nicht mit schm. Fe in Berührung kommen wegen Gefahr der Legierung beider. Der niedrigere F. der Pt-Fe-Legierung erklärt die irrtümliche Behauptung, die Temp. des Bessemerprozesses liege über dem F. des Pt. Jedes einzelne Instrument muß besonders graduiert werden durch Einführen des Drahtpaares in k. W., Naphtalin und S, schm. Al, Au und Pd. Durch diese bekannten Punkte wird die Kurve gezogen und die zwischenliegenden Grade bestimmt u. von Zeit zu Zeit kontrolliert. (M. J. CHARPENTIER, Paris 20, Rue Delambre, liefert den Apparat für ca. 400 M.) — Mit diesem Pyrometer führte Vf. eine Reihe höchst wichtiger Temperaturbestimmungen aus, von denen folgende angeführt werden sollen:

CO fängt an, gefälltes Fe_2O_3 zu reduzieren	141°
CO fängt an, Clevelanderz zu reduzieren	199°
CO fängt an, C abzuscheiden	220—221°
Ausgeschied. C fängt an, auf Fe_2O_3 einzuwirken	249°
CO_2 fängt an, Fe zu oxydieren	299—417°
Zn, F.	415°
CO_2 fängt an, weichen Koks zu oxydieren	417°
CO_2 fängt an, Fe-Schwamm zu oxydieren	417°
Ni, kritischer Zustand	220—440°
C-Abscheidung, (BELL) am schnellsten	400—450°
S, K.	448°
Al, F.	625°
Dissociationspunkt für Magnesit	650°
Niedrigster Härtepunkt für Stahl mit 0,57% C	658—698°
Niederer kritischer Punkt für Fe	660—720°
Bronze mit 20% Sn, F.	790°

Kirschrotglut	800°
Dissociationspunkt für Calcit	850°
Messing (62% Cu, 38% Zn), F.	880°
Co, kritischer Zustand um	900°
Ag, F.	945°
Al-Bronze (10% Al), F.	980°
K_2SO_4, F.	1015°
Au, F.	1045°
Oberer kritischer Punkt für Fe um	1050°
Tiefe Gelbglut	1100°
Weißes Gußeisen mit 4% C, F.	1135°
Graues Gußeisen mit 3,5% C und 1,7% Si, F.	1220°
Ferronickel, 25% Ni, F.	1230°
Manganstahl, 13% Mn, F.	1260°
Weißglut	1300°
Stahl, 0,9% C, F.	1410°
Stahl, 0,3% C, F.	1455°
Stahl, 0,1% C, F.	1475°
Pd, F.	1500°
Blendende Weißglut	1500°

In den *Wannenöfen der Glashütten* ist die Temperatur gegen Ende des Schm. zwischen den Wannen 1375°, vor den Wannen 1275°, Glas bei beendetem Schm. 1310°. — In *Stahlwerken. Flammofen.* Nach beendetem Einschm. des Roheisens 1420°, fertig zum Abstechen 1500°, Gas aus dem Regenerator 5 Minuten nach dem Wenden 1220°, Luft unter gleichen Umständen 1070°. — *Gußstahlschmelzofen.* Zwischen den Tiegeln 1600°. *Roberts Bessemerbirne.* Flamme, 12 Minuten nach Anfang des Blasens, C fängt an zu brennen, 1330°, 25 Minuten etc., Ende der Hitze 1580°; F. des fertigen Stahles 1450°.

Für *kalorimetrische* Temperaturbestimmungen mit Hilfe eiserner Cylinder giebt PIONCHON die dabei zu berücksichtigende Wärmekapazität und mittlere spezifische Wäme für reines Fe wie folgt an:

Temperatur. Grad.	W.-E. vom Fe entwickelt beim Abkühlen auf 0°.	Mittlere spez. Wärme vom Fe zwischen T° u. 0°.	W.-E., entwickelt von reinem Ni, beim Abkühlen auf 0°.
400	62,5	0,156	51
500	68,5	0,137	64,5
600	87,5	0,146	78
700	111	0,159	93
800	136	0,170	108
900	157,5	0,175	123,5
1000	179	0,179	140
1100	194	0,176	156
1200	214	0,178	173

Für zwischenliegende Temperaturen berechnet sich die entwickelte Wärmemenge für reines Fe wie folgt:

von 0°— 660° $q^t_0 = 0{,}110\,12t + 0{,}000\,025\,3333t^2 + 0{,}000\,000\,054\,6666t^3$.
„ 660°— 723° $q^t_0 = 0{,}758\,03t - 0{,}001\,435\,98t^2 + 0{,}000\,001\,195t^3$.
„ 723°—1000° $q^t_0 = 0{,}218t - 39$.
„ 1000°—1150° $q^t_0 = 0{,}019\,887t - 23{,}44$.

Für reines Ni:

von 0°— 230° $q^t_0 = 0{,}108\,36t + 0{,}000\,022\,33t^2$.
„ 230°— 400° $q^t_0 = 0{,}183\,493t - 0{,}000\,282t^2 + 0{,}000\,000\,466\,666t^3$.
„ 400°—1150° $q^t_0 = 0{,}99t + 0{,}000\,033\,75t^2 + 6{,}55$.

(EM. 50. 426; ZAng. 1891. 60—61.) HEFELMANN.

Friedrichs, *Extraktionsapparat.* Derselbe besteht aus der äußeren Röhre *A* (Fig. 34), dem Einsatzgefäß *B* u. dem Heberröhrchen *C*. Das Einsatzgefäß ist mit einer Rille versehen für den geraden Schenkel von *C* und besitzt am unteren Teile eine Verengung, die mit einem Korkstopfen leicht verschlossen werden kann. *A* und *B* können bereits als einfacher Extraktionsapparat dienen oder in Verb. mit einem Korkstopfen an der Verengung von *B* und mit dem Heberröhrchen *C* an Stelle des SOXHLET'schen Apparates. Im letzteren Falle setzt man *C* in *B* ein, bringt die Substanz ohne Hülle in *B* u. schiebt das Ganze in *A* ein. Infolge der kapillaren Öffnung von *C* beginnt die Heberwirkung desselben schon, ehe das zurücktropfende Extraktionsmittel den Rand von *B* erreicht. Der Vorteil des Apparates ruht wesentlich darin, daß das Heberröhrchen leicht ausgewechselt werden kann. (ZAng. 1891. 51—52. Stützerbach in Thüringen. GREINER und FRIEDRICHS.)

HEFELMANN.

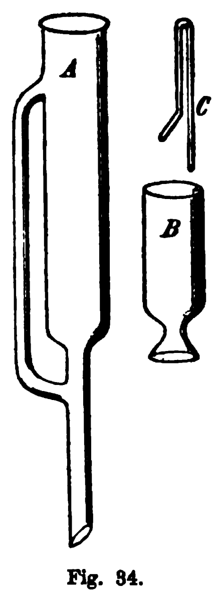


Fig. 34.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Mathias Cantor, *Zur Chemie des Akkumulators.* Die bisherigen Arbeiten über die im Akkumulator stattfindenden chemischen Prozesse führten zu ganz verschiedenen Ergebnissen. So fanden z. B. hinsichtlich der Frage nach der Okklusion des Wasserstoffes sowohl GLADSTONE u. TRIBE als auch FRANKLAND in dem gebildeten Bleischwamm keine meſsbaren Mengen von Wasserstoff, während F. STREINTZ aus dem Verhalten des geladenen Elementes auf beträchtliche Mengen vom Blei aufgenommenen Wasserstoffs schlieſst. M. S. DRZEWIECKI u. P. SCHOOP nehmen die Bildung eines Bleiwasserstoffes, Pb_2H_2, an. Zur Aufklärung der Vorgänge unternahm Vf. die quantitative Unters. der einzelnen chemischen Prozesse, welche die Ladung und Entladung eines Akkumulators begleiten. Ladung u. Entladung sind mit einer chemischen Veränderung der Elektroden, des Elektrolyten u. einer Gasentwickelung verbunden. Die Gase, Wasserstoff u. Sauerstoff, können gesondert aufgefangen und deren Volum gemessen werden. Der Elektrolyt wird ebenso leicht bestimmt. Die Veränderungen an den Elektroden lassen sich indirekt aus den Veränderungen des Elektrolyten feststellen, wenn die Ladung jeder Platte des Sekundärelementes für sich gesondert vorgenommen und als zweiter Pol eine Elektrode verwendet wird, die keine merkliche chemische Veränderung erfährt. Der zu den Bestimmungen vom Verf. benutzte Apparat besteht aus zwei miteinander durch ein drittes kurzes Rohr kommunizierenden Glasröhren (10 cm lang, Durchmesser 1,5 u. 0,5 cm), welche unten durch eingeschliffene Glasstopfen verschlieſsbar sind. In letztere eingeschmolzene Platindrähte führen in die Röhren u. zu den Elektroden, d. i. in der engeren Röhre zu einem Halbzylinder aus Platinblech, in der weiteren Röhre zu der zu untersuchenden Platte (mit dem Draht verlötet). Draht u. Lötstelle sind isoliert. Oben sind Gasentbindungsröhren, von welchen die eine in die engere Röhre eingeschliffen ist. Die Kugeln eines LUDWIG'schen Aufsatzes verhüten das Überspritzen. Der Apparat läſst sich mittels Platindraht an die Wage hängen. Gefüllt wird derselbe durch Einsenken einer Pipette in die engere Röhre, aus welcher in gleicher Weise Proben des Elektrolyten entnommen werden. Ausführung der Versuche: die Elektrode, ein Bleigitter mit eingepreſster Füllmasse aus Bleioxyd und Bleisulfat, wird befestigt, der Apparat getrocknet, ca. 3 g 28%ige Schwefelsäure (Elektrolyt) eingefüllt, über die Gasentbindungsröhren in geeigneter Weise zur Bestimmung der sich entwickelnden Gase mit 28%iger Schwefelsäure gefüllte kubizierte Röhren gestülpt u. der Apparat mittels der eingeschmolzenen Drähte in einen Stromkreis aus Batterie, Widerstandskasten, Galvanometer u. HOFMANN'schem Voltameter so gebracht, daſs die zu untersuchende Platte denselben Pol (Kathode) bildet, wie bei der Ladung. Nach geschlossenem Strom wurde die Ladung der Platte so lange fortgesetzt, bis sich an letzterer eben soviel Gas entwickelte, als an der entsprechenden Elektrode des Voltameters (gefüllt mit verd. Schwefelsäure). Die Veränderung, welche der Elektrolyt erfuhr, beschränkte sich auf die Konz. (H. ARON u. FRANKLAND), u. wurde daher die Zus. des Elektrolyten nach der Ladung durch Best. von SO_3 u. hieraus von H_2O festgestellt. Die Zus. des Elektrolyten war bei einer Unters.: 1. Vor der Ladung: $H_2O = 2{,}7338$ g; $SO_3 = 0{,}8343$ g. 2. Nach der Ladung: $H_2O = 2{,}6791$ g; $SO_3 = 1{,}0949$ g. Das Volum des gasförmig entweichenden H bei 0° und 760 mm = 73,1 ccm. Aus den Zahlen ergiebt sich, daſs der Ladungsvorgang eine Aufnahme von Wasserstoff durch die Platte nicht bewirkt, daſs demnach Wasserstoff nicht okkludiert wird. Ein Teil des elektrolytischen Wasserstoffes wird unter Regeneration von W. zur Reduktion der Platte verbraucht („wirksamer Wasserstoff"), was nach den Gleichungen:

$$PbO + H_2 = H_2O + Pb \text{ und } PbSO_4 + H_2 = H_2SO_4 + Pb$$

erfolgen kann. Letzterer Prozefs wurde durch den Zuwachs an SO_3 nachgewiesen. Für jede Platte giebt es eine Stromstärke, bei welcher das Verhältnis des wirksamen zum elektrolytisch entwickelten Wasserstoff ein Maximum hat. — Hinsichtlich der an der Kathode eines geladenen Elementes stattfindenden Gasentwickelung, wenn dieses ungeschlossen stehen bleibt, ergiebt sich entgegen der Meinung von STREINTZ, aus den Verss. des Vf., dafs diese Wasserstoffentw. von einer Zers. der Schwefelsäure durch das frisch reduzierte Blei verursacht wird:

$$Pb + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2.$$

Die Bindung der Schwefelsäure an Blei u. die entsprechende Entw. von Wasserstoff wurde durch Messen des letzteren u. Bestimmungen der Konz. des Elektrolyten festgestellt, wozu bei einem Vers. ein Apparat folgender Konstruktur verwendet wurde.

Zwei Glasröhren (9 cm lang, 0,8 u. 0,4 cm Durchmesser), die weitere Röhre wie oben die engere abgebogen und an die weitere angeschmolzen. Bei der Ladung wurde der Draht der weiteren Röhre mit dem negativen Pol der Batterie verbunden und der positive zu einem in die engere Röhre eingesenkten dicken Platindrahte geführt. Nach der Ladung wurde letzterer Draht entfernt, die Röhre verschlossen, der sich entwickelnde Wasserstoff aufgefangen, SO_3 im Elektrolyten bestimmt. Da die Bindung von SO_3 mit nur sehr geringer Wasserstoffentw. verbunden ist, so erscheint der Prozefs: $Pb + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2$ ausgeschlossen, und rührt die Abnahme von SO_3 im Elektrolyten in der I. Periode der Ladung von der Verwandlung von Bleioxyd in Bleisulfat her. Der Zuwachs von SO_3 in den folgenden Perioden kommt von der Reduktion des Bleisulfates. — Zusammenfassung des die Ladung der negativen Platte begleitenden chemischen Vorganges: das Bleioxyd der Platte wird in Sulfat verwandelt. Der elektrolytische Wasserstoff reduziert das Bleisulfat unter Bildung von Schwefelsäure. Das reduzierte Blei zers. die Schwefelsäure unter Wasserstoffentw. u. Sulfatbildung. Die Ladung schreitet bis zur Herstellung eines stationären Zustandes beider reziproker Prozesse fort. (MCh. **11.** 433—51. 30/12. [17/7.] 90. Wien. Physik.-chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

J. H. Gladstone, *Brechung und Dispersion des Fluorbenzols und verwandter Verbindungen.* Für die darüberstehenden Linien des Sonnenspektrums ergaben sich folgende Molekularrefraktionen, die aus bei 22° angestellten Messungen nach der $\frac{n-1}{D}$ M-Formel berechnet wurden:

	A	C	D	F	G	H
C_6H_5F	49,92	43,33	43,70	44,68	45,61	46,40
C_6H_5Cl	52,29	52,79	53,28	54,52	55,69	56,75
C_6H_5Br	57,52	57,90	58,65	60,11	61,48	62,69
C_6H_5J	67,49	68,27	69,08	71,05	72,87	74,68.

Werden von obigen Zahlen die entsprechenden Refraktionsäquivalente der Gruppe C_6H_5, berechnet aus der Molekularrefraktion des Benzols, vermindert um die Atomrefraktion des Wasserstoffes, abgezogen, so ergeben sich folgende Atomrefraktionen:

	A	C	D	F	G	H
F	0,63	0,63	0,53	0,48	0,44	0,35
Cl	10,00	10,09	10,11	10,32	10,52	10,70
Br	15,23	15,20	15,48	15,91	16,31	16,64
J	25,20	25,57	25,91	26,85	27,70	28,63.

Das Fluor besitzt also eine aufserordentlich kleine Atomrefraktion u. weist auferdem die Eigentümlichkeit einer negativen Dispersion auf.

Eine Berechnung der bisher vorliegenden Messungen über die Lichtbrechung des

Flufsspates u. eine Untersuchung von Fluorkalium, Fluorammonium u. Kieselfluorwasserstoffsäure in wss. Lsg. führte ebenfalls zu dem Resultate, dafs die Atomrefraktion kleiner als eins ist u. abnimmt vom roten bis zum violetten Ende des Spektrums. Flufssäure lieferte einen etwas höheren Wert, der Thatsache entsprechend, dafs auch die andere Halogensäure höhere Werte der Molekularrefraktion ergeben, als die Theorie anlangt. Schliefslich lieferte auch das regulär krystallisierende Ammoniumfluorsilikat, welches von Topsoe u. Christiansen in fester Form untersucht worden ist, für Fluor den der C-Linie entsprechenden Wert 0,88 u. eine kleine Abnahme mit abnehmender Wellenlänge. (PMg. [5.] **31.** 1—9. Jan.) Nernst.

R. Nasini, *Anwendung der Dispersion zur Unterscheidung der Allylbenzolderivate von den Propenylbenzolderivaten.* In zwei Abhandlungen (**90.** I. 44. 901) hat Eykman neuerdings gezeigt, welche Wichtigkeit die Bestimmung des Brechungs- u. Dispersionsvermögens haben kann, wenn es sich bei aromatischen Verbb. mit Seitenkette um die Entscheidung handelt, ob diese mit dem C-Atom des Benzols durch ein gesättigtes oder nicht gesättigtes C-Atom verbunden ist, in anderen Worten, ob mit dem Kerne die normale Allylgruppe —. $CH_2.C:CH_2$ oder die Isoallylgruppe — $C{<}{}^{CH_2}_{CH_3}$, verbunden ist. Im ersten Falle hat man die Allylbenzol-, im zweiten die Propenylbenzolverbb. Nicht um eine Prioritätsfrage aufzuwerfen, sondern nur im geschichtlichen Interesse, macht Vf. darauf aufmerksam, dafs Gladstone der erste gewesen ist, welcher auf den Unterschied in dem Dispersionsvermögen der Allylbenzol- u. Propenylbenzolverbb. hingewiesen hat, u. dafs er selbst (der Vf.) durch seine eigenen Arbeiten diese Anschauungen wesentlich gestützt hat. (RAL. **6.** 299—301. 16/1.) Sachsse.

J. Traube, *Über die Associationshypothese in ihrer Beziehung zu den Theorien von Clausius und vant' Hoff.* Aus nicht näher angegebenen Gründen kommt Vf. zu der Ansicht, dafs die in Lsg. befindlichen Stoffe im allgemeinen in Gestalt von Molekülkomplexen existieren, u. stellt, auf dieser Basis fufsend, die Hypothese auf, dafs Doppelmoleküle u. gröfsere Molekülkomplexe für die galvanische Stromleitung nicht in Betracht kommen, sondern dafs nur die einfachen Moleküle elektrolytisch dissociationsfähig (im Sinne von Clausius) u. demgemäfs für die Stromleitung mafsgebend sind. Die weiteren Hypothesen über die Konstitution der Doppelmoleküle, welche an obige Annahmen geknüpft werden, lassen sich leider im Auszuge nicht wiedergeben.

Die Associationshypothese soll folgendes erklären: 1. Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen u. nach Arrhenius berechneten (? d. Ref.) i-Koeffizienten 2. Sie ist mit der sogen. „Hydrattheorie" im Einklange. 3. Die gute Leitfähigkeit der geschmolzenen Salze wird darauf zurückgeführt, dafs mit dem Schmelzprozesse ein weitgehender Zerfall gröfserer Molekularkomplexe verbunden ist, u. demgemäfs im Sinne der Williamson-Clausius'schen Auffassung ständige Dissociationen und Associationen der einfachen Moleküle stattfinden. 4. Homogene Fll., wie Wasser, Essigsäure etc. leiten die Elektrizität nicht, weil sie aus grofsen Molekülkomplexen bestehen, u. es wird so die Thatsache erklärt, dafs das Lösungsmittel im allgemeinen an der Leitung sich nicht beteiligt. (Warum soll hier mit dem Vorgange der Schmelzung, im Gegensatze zu den Salzen, kein „Zerfall gröfserer Komplexe" verbunden sein? D. Ref.) (B. **23.** 3582—89. 12/1. [1/12. 90.] Hannover.) Nernst.

Br. Pawlewski, *Über Einflufs des Druckes auf Dissociation.* Die vom Vf. früher aufgestellte Formel:

$$T_m = \frac{n\,T + (100 - n)T'}{100},$$

worin T_m die kritische Temperatur eines Gemisches zweier Fll., n u. 100—n die Prozente, T u. T' die kritischen Temperaturen der beiden Fll. bedeuten, wurde an beim Verdampfen sich dissociierenden Fll., wie $C_5H_{11}Cl$ u. $C_5H_{11}Br$ geprüft. Allein während in beiden Fällen aus den kritischen Temperaturen der Zersetzungsprodd. T_m sich zu 149,7, resp. 150—200° berechnet, lieferte der Versuch 280°, resp. 290°. Möglicherweise ist bei dem hohen Drucke die Zers. nicht vollständig, wie es die Anwendung der obigen Formel voraussetzt. Bei C_2H_5J u. $C_2H_5NO_2$ ließ sich wegen Krystallabscheidung keine Messung ausführen; bei S_2Cl_2, $(CH_3CO)_2O$, HCOOH konnte der kritische Punkt nicht erreicht werden.

Bei $Cl.CO.OC_2H_5$ berechnet sich T_m aus den kritischen Temperaturen von C_2H_5Cl = 128,5° u. von CO_2 = 30,9° zu 121°; der Versuch lieferte in der That 124—130°. (B. **23**. 3752—55. 12/1. Lemberg.) NERNST.

Clemente Montemartini, *Geschwindigkeit des Zerfalles der salpetrigen Säure in wässeriger Lösung.* Salpetrige Säure wurde nach V. MEYER's Methode aus Silbernitrit u. verdünnter Salzsäure dargestellt u. der Zerfall der Verb. in Salpetersäure u. Stickoxyd durch Titration mittels Kaliumpermanganat messend verfolgt. Für sehr verdd. Lsgg. zeigte sich die Reaktionsgleichung:

$$-\frac{dc}{dt} = kc$$

anwendbar, indem:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{c_0}{c}$$

annähernd konstant blieb, worin t die variable Zeit, c die variable Konzentration u. c_0 die anfängliche Konz. bedeuten; Vf. vermutet, daß der Zerfall der Gleichung:

$$3HNO_2 = 2NO + HNO_3 + H_2O$$

entsprechend vor sich gehe. Erniedrigung der Temperatur von 26° auf 11° verkleinerte den Reaktionskoeffizienten k um ca. $^1/_3$. Ein störender Einfluß der atmosphärischen Luft infolge Oxydation war nicht merklich vorhanden, hingegen verlangsamt Ggw. von Stickoxyd den Reaktionsverlauf erheblich. (RAL. **6**. 263—70. Turin.) NERNST.

F. W. Clarke, *Über die Frage der Übereinstimmung in Atomgewichtsbestimmungen.* Bei Atomgewichtsbestimmungen, die nicht durch direkte Beziehung auf die Ausgangswerte, H oder O gemacht werden, wird in die Berechnung ein konstanter Fehler eingeführt durch die Unsicherheit der Atomgewichte, auf welche die zu berechnenden bezogen werden müssen. So hat PARTRIDGE (**90**. II. 989) das Atomgewicht des Kadmiums berechnet aus der Umwandlung von CdC_2O_4 zu CdO, von $CdSO_4$ zu CdS u. von CdC_2O_4 zu CdS u. in den drei Versuchsreihen die Mittelwerte 111,8027, 111,7969 u. 111,805, bezogen auf O = 16, erhalten. PARTRIDGE hat nicht angegeben, welche Werte von C u. S er seiner Berechnung zu Grunde gelegt hat; die Nachprüfung ergiebt, daß es wahrscheinlich die Zahlen 12 u. 32 waren. Die gute Übereinstimmung der aus den drei Versuchsreihen berechneten Werte von Cd fällt aber fort, wenn für C u. S die STAS'schen Werte 12,001 und 32,058 oder die vom Vf. berechneten 12,005 und 32,074 neben O = 16 eingeführt werden. Dann ergiebt sich:

	C, 12 S, 32	C, 12,001 S, 32,058	C, 12,005 S, 32,074
Erste Reihe . . .	111,801	111,8036	111,8178
Zweite Reihe . .	111,785	111,7271	111,7111
Dritte Reihe . . .	111,808	111,6054	111,5788
Größte Differenz .	0,023	0,1982	0,2390.

Aus den drei von PARTRIDGE durchgeführten Versuchsreihen lassen sich die Werte von C, S u. Cd, bezogen auf O = 16, in drei linearen Gleichungen ermitteln, und dann ergiebt sich Cd = 111,7850, C = 11,9958, S = 32,0002.

Die Werte von C u. S variieren wenig von den Zahlen, die sich aus den besten Bestimmungen ergeben, u. das spricht für die Genauigkeit der Untersuchungen von PARTRIDGE. Die Zahl von Cd weicht aber sehr wesentlich ab von dem Mittelwerte 112,23, der sich aus den Bestimmungen von DUMAS und HUNTINGTON ergiebt, die beide mit Haloidsalzen arbeiteten und zu sehr nahe übereinstimmenden Resultaten kamen. Der Unterschied gegen die Zahl von PARTRIDGE muſs in konstanten Fehlern bei einer der Versuchsanordnungen oder bei allen liegen. Um zur Entscheidung zu gelangen, müſsten die Verhältnisse $CdO : CdSO_4$, Cd : O, Cd : S, Cd : Ag, Cd : Cl u. Cd : Br direkt bestimmt werden und diese Bestimmungen würden sich gegenseitig u. zugleich die älteren Werte kontrollieren. Jedes ermittelte Verhältnis sollte zur Kenntnis jedes darin enthaltenen Atomgewichts beitragen u. nicht ausschlieſslich auf einen einzigen Komponenten bezogen werden. (AmCh. **13**. 34—36.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

O. Lehmann, *Einige Fälle von Allotropie.* Mit Übergehung derjenigen neun Fälle, welche schon in des Vfs. „Molekularphysik" (Leipzig 1888 u. 1889) besprochen wurden, erwähnt die Arbeit: 10. *m-Nitro-p-acettoluid*; krystallisiert aus W. u. konz. alkoh. Lsg. in gelben Nadeln, F. 94°; aus verd. A. in farbl. glänzenden sechsseitigen Tafeln, F. 95—95,5°; die weiſse Modifikation wird zur gelben bei Umkrystallisieren in W. u. bei schneller Abkühlung des Schmelzflusses, die gelbe zur weiſsen bei langsamer Abkühlung oder bei Einwerfen eines Krystalls der weiſsen Modifikation in den Schmelzfluſs der gelben. — 11. *Azoxyphenetol*; über diese „krystallinische Fl." vgl. C. **90**. II. 34. — 12. *Azoxyanisol*; bei langsamem Erkalten bildet sich aus der krystallinisch-flüssigen Modifikation eine labile, in groſsen dünnen Blättern krystallisierte und aus dieser langsam von selbst, rasch beim Erwärmen, die gewöhnliche, gelbe, im monoklinen Systeme krystallisierende. — 13. *Oxychinolin*; bei langsamer Abkühlung des Schmelzflusses bildet sich eine labile Modifikation. — 14. *Tropingoldsalz*; aus h. W. krystallisieren Würfel, die beim Abkühlen doppelbrechend, beim Erhitzen aber wieder isotrop werden. — 15. *Tropidingoldsalz*; verhält sich wie die vorige Verb. — 16. *Dinitrobenzol*; die schon früher (Molekularphysik **1**. 203) beschriebene labile Modifikation wird am besten durch langsame Abkühlung des Schmelzflusses erhalten; sie wandelt sich rasch in die stabile um. — 17. *Dichlorbenzol*; bei raschem Abkühlen entsteht eine labile, mit der gewöhnlichen Modifikation des Dibrombenzols isomorphe Modifikation von etwas niedrigerem F. (ZKr. **18**. 464—67. 31/12. 90. Karlsruhe.) NIES.

Rudolph Fittig, *Über Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren.* Kocht man *α-Hydropiperinsäure* mit NaOH, so entsteht die β-Säure, es geht die β-γ ungesättigte Säure in α-β über. Diese Rk. scheint allgemein, sie bestätigt sich bei Cinnamenylpropionsäure, Phenylisocrotonsäure und Hydrosorbinsäure. Zur Trennung der neuen α-β-Säuren verwandelt man die unverändert gebliebene β-γ-Säure in das Lakton u. schüttelt aus alkal. Lsg. mit Ä. aus. Als Zwischenstufe bei dieser Rk. kann man gesättigte β-Oxysäuren annehmen, doch ist dies wenig wahrscheinlich. Sie sind bei den Verss. nämlich aufgefunden, konnten aber bis jetzt durch Kochen mit NaOH nicht in α-β-Säuren verwandelt werden, entstehen vielmehr auch aus diesen bei längerem Kochen mit NaOH.

Diese Oxysäuren sind verhältnismäſsig sehr beständig, sie sind partiell unzersetzt destillierbar, zum Teil gehen sie dabei in α-β-, zum Teil auch, was bemerkenswert, in β-γ-ungesättigte Säuren über.

Die Isomerieverhältnisse zwischen Ita-, Para- u. Mesakonsäure finden sich auch bei den methylierten u. äthylierten Säuren noch vor, doch geht die Äthylitakonsäure beim Destillieren nur unvollständig in Äthylcitrakonsäure über. (B. **24**. 82—84. 26/1. [8/1.] Straſsburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

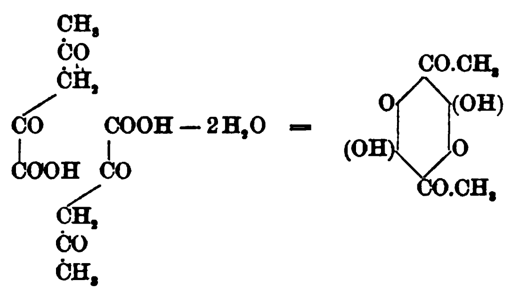
L. Claisen, *Über eine Synthese der Chelidonsäure.* Vf. giebt eine Darstellung der Geschichte dieser Säure und beweist die LIEBEN-HAITINGER'sche Formel $CO{<}{CH{=}C{-}COOH \atop CH{=}C{-}COOH}{>}O$ durch Synthese aus Oxalsäureester und Aceton. Zunächst entsteht, bei Ggw. von Natriumäthylat, nach:

$$CO{<}{CH_3 \atop CH_3} + {COOC_2H_5.COOC_2H_5 \atop COOC_2H_5.COOC_2H_5} = CO{<}{CH_2.CO.COOC_2H_5 \atop CH_2.CO.COOC_2H_5} + 2C_2H_5OH$$

der Xanthochelidonsäureester, daraus durch wasserabspaltende Mittel Chelidonsäureester oder auch die Säure direkt. Da auch die aus Aceton und Aldehyden entstandenen Verbb. $CH_3.CO.CH:CH.R$ mit Oxalester in Verbb. übergehen, welche beim Erhitzen leicht W. verlieren und Pyronderivate bilden, diese aber durch NH_3 in Pyridinderivate verwandelt werden, ist die Möglichkeit zur Darst. zahlreicher neuer Pyridinderivate gegeben. Wahrscheinlich lassen sich auch andere Säureester mit Aceton kondensieren.

Acetondioxalsäureäther (*Xanthochelidonsäurediäthylester*), $C_{11}H_{14}O_7$, Prismen aus h. A., F. 103—104°, zll. in h. A., Methylalkohol, Bzl., beim Erwärmen mit konz. Mineralsäuren am besten mit rauch. HCl bei 100° entsteht Chelidonsäure, durch Salzsäuregas in h. alkohol. Lsg. entsteht nur Chelidonsäureester, der nach dem Eingieſsen in Eiswasser durch Ä. ausgeschüttelt wird. (B. **24**. 111—20. 26/1. [10/1.] Aachen. Lab. der techn. Hochsch.) WAGNER.

L. Claisen, *Über gefärbte Abkömmlinge des Acetonoxaläthers.* Das farblose Na-Salz des Acetonoxaläthers wird beim Kochen mit Eg. dunkelrotviolett (**88**. 1744), es bilden sich eigentümlich gefärbte Metallderivate, $C_6H_5O_3Me$, die sich von einer Substanz $C_6H_4O_3$ ableiten, welche 1 Mol. W. weniger als die Acetonoxalsäure enthält. Das Molekulargewicht hat noch nicht festgestellt werden können, Vf. vermutet die doppelte Formel und hält den Körper $(C_6H_4O_3)_2$ für Diacetyl-p-dioxychinon:



(B. **23**. 128—30. 26/1. 10/1.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

J. Hamonet, *Darstellung von β-Ketonäthern.* Vf. wendet sich gegen eine Äuſserung von BOUVEAULT, die dieser in seiner letzten Mitteilung (**90**. II. 24) gethan hat, dahin gehend, daſs das Verfahren zur Darst. dieser Äther, welches Vf. früher (**89**. II. 787) angegeben habe, nur Spezialfälle umfasse. Vf. hebt hervor, daſs seine Methode ebenso allgemein sei, wie die BOUVEAULT's. (BPar. [3.] **5**. 23.) SACHSSE.

L. Claisen, *Notiz über die Darstellung von Furfurakrylsäureäther.* Furfurakrylsäure wird nur schwierig esterifiziert, weil sie durch Aufnahme von W. u. A., in den

Diäthylester der Acetondiessigsäure übergeht (**88.** 38. 737). Leicht wird Furfurakrylsäureester erhalten durch Zutropfen von 1 Mol. Furfurol zu 1 Mol. Na in 6 Mol. eisgekühltem Essigester. (Vergl. die Darst. der Zimmtsäure **90.** I. 862.) Glatt vollziehen sich derartige Kondensationen nur mit Essigester, nicht mit dessen Homologen. (B. **24.** 143—44. 26/1. [10/1.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

L. Claisen u. **E. Hori**, *Über die Einwirkung des Hydroxylamins auf den Acetessigaldehyd.* Nach den Ergebnissen beim Benzoylaldehyd (vgl. das Ref. in nächster Nummer) mufsten erwartet werden: 1. das Oxim $CH_3.CO.CH_2.CH:NOH$, 2. Cyanaceton, $CH_3.CO.CH_2CN$, 3. Methylisoxazol, $CH_3.C:CH.CH:N$ (mit O-Brücke zwischen C und N), 4. eine Verb. $C_8H_{12}N_2O_2$ nach $2C_4H_6O_2 + 3NH_2(OH) - 4H_2O = C_8H_{12}N_2O_2$. Bis jetzt ist nur diese letzte Verb. isoliert, Nädelchen aus h. A., F. 174°, wl. in W., Ä., Bzl., Chlf., Lg.; zll. in h. A., wenig in k. A. (B. **24.** 139—40. 26/1. [10/1.] München. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.) WAGNER.

Samuel C. Hooker, *Notiz über die Verbindung des Pyrrols mit der Pikrinsäure.* Wie der Vf. schon früher (**89.** I. 12 u. 158) mitgeteilt hat, tritt Pyrrol und Pikrinsäure zu einem Additionsprod. zusammen, welches sehr unbeständig ist u. nur schwer rein dargestellt werden kann. Dies gelang, indem ein Überschufs von Pyrrol mit Pikrinsäure mäfsig erwärmt wurde und indem die beim Abkühlen entstandenen roten Nadeln schnell von der Mutterlauge zwischen Filtrierpapier abgeprefst wurden. Bei gewöhnlicher Temperatur gehen die Krystalle unter Verflüchtigung des gesamten Pyrrols in Pikrinsäure über. Die Analyse wurde durch Wägung des eben dargestellten Präparates zwischen Uhrgläsern, Stehenlassen an der Luft und nochmalige Wägung bis zum konstanten Gewicht ausgeführt und führte zu der Formel $C_4H_5N.C_6H_3N_3O_7$. Auch aus Lsgg. der Komponenten in A. und in Chlf., nicht aber aus Bzl. scheidet sich die Verb. aus. (Proc. of the Franklin Inst. Dez. 1890. 14—16; Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

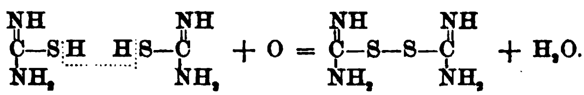
A. Angeli u. **G. Ciamician**, *Über die Oxydalionsprodukte gebromter Thiophene.* Während gebromte Pyrole durch Oxydation mit HNO_3 in Dibrommaleïnimid übergehen (**87.** 385. 1160—61), verhalten sich gebromte Thiophene wesentlich anders. *Tetrabromthiophen* liefert Dibrommaleïnsäure und H_2SO_4, *α-* u. *β-Tribromthiotolen* liefern Dibromacetakrylsäure, $CH_3.CO.CBr:CBr.COOH$, Nadeln aus Bzl. durch PAe., F. 78—79°, wl. in k. W., ll. in h. W., Ä., A., bezw. Bromcitrakonsäure, $COOH.CBr:C(CH_3).COOH$. Die Unters. wird fortgesetzt u. soll aus der Menge der geb. Prodd. auf die Festigkeit der Thiophenverbb. in ähnlicher Weise geschlossen werden, wie bei den Pyrrolen aus ihrem Verhalten zu Hydroxylamin (**90.** II. 494. 585). (B. **24.** 74—78. 26/1. [7/1.] Bologna. Univ.-Lab.) WAGNER.

E. Merck, *Rohrzucker aus der Ipecacuanhawurzel.* Bei der Darst. von Emetin hat Vf. etwa 5% eines Körpers isoliert, welcher aus grofsen glasglänzenden, monoklinen Prismen besteht u. sich mit Rohrzucker als identisch erwies (Elementaranalye, Drehung, Reduktionsvermögen nach Invertierung u. F. des Osazons). Diese Zuckerart ist in der Ipecacuanhawurzel vorher noch nicht mit Sicherheit festgestellt worden; sie scheint indessen auch nicht in jeder Ipecacuanhasorte vorhanden zu sein, da in Wurzeln anderer Herkunft kein Zucker nachzuweisen war. (Jahresbericht von E. MERCK, Darmstadt. Januar. 10—11.) HEFELMANN.

R. W. Bauer, *Über eine aus Pflaumenpektin entstehende Zuckerart.* Pflaumenrohpektin (Ausbeute 40 g aus 20 kg Pflaumen des Jahres 1885), wurde mit 5%iger Schwefelsäure (400 g) erst 4 Stdn., dann der nicht invertierte Rest mit 300 g Säure weitere 4 Stdn. gekocht. Die vereinigten Inversionen wurden mit Schlämmkreide neutralisiert, abgedampft u. mit A. (90%ig) extrahiert. Das mit Tierkohle behandelte

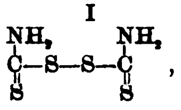
Filtrat zeigte nach fünf Jahren noch keine Krystallisation u. lieferte beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin ein arsengelbes Phenylglukosazon (F. 156°, optisch inaktiv in wss. und alkoh. Lösung, das wahrscheinlich Arabinosazon, $C_{17}H_{20}N_4O_3$ (E. FISCHER, **90**. II. 430) ist. Xylosazon von demselben F. zeigt ein anderes optisches Verhalten. (Jpr. [2.] **43**. 112. 27/12. 90. Memel.) WACHTER.

L. Storch, *Zur Frage der Konstitution des Thioharnstoffes.* Dem Thioharnstoff wird fast allgemein die symmetrische Formel $NH_2.CS.NH_2$ (Thiocarbamid) zugeschrieben, u. betrachtet man z. B. die Bildung des Körpers $NH_2—CJ(SC_2H_5)—NH_2$, entstanden durch Einw. von Jodäthyl auf Thioharnstoff (CLAUS, B. **8**. 43), als einen Additionsvorgang. RATHKE erteilt hingegen dem Thioharnstoffe die unsymmetrische Formel $NH{=}C.SH—NH_2$ u. besteht nach ihm die Einw. der Halogenalkyle in einer Substitution des Wasserstoffes der Hydrosulfylgruppe durch das Alkyl — eine Ansicht, welche durch den Charakter der Verbb. des Thioharnstoffes mit Metallsalzen gestützt wird. Der Thioharnstoff könnte aber auch als tautomerer Körper einmal als Thiocarbaminsäureamid, $NH_2—CS—NH_2$, ein andermal als Thiocarbaminsäureimid (oder Imidothiocarbaminsäure BERNTHSEN, A. **211**. 85) reagieren. Auch die Frage der Desmotropie käme in betracht. Zur Aufklärung der Struktur des Thioharnstoffes unterwarf Vf. diesen Körper der Oxydation unter Anwendung gelind wirkender Mittel u. bei Vermeidung höherer Temperatur. Thioharnstoff von der Konstitution eines Thiocarbaminsäureimids konnte hierbei entsprechend dem Verhalten der Mercaptane nach Umständen ein Disulfid oder selbst eine Sulfosäure liefern. Die Oxydation wurde in saurer Lsg. unter Anwendung verschiedener Mittel (Jod, Kaliumpermanganat, Kaliumchlorat, salpetrige Säure, Wasserstoffsuperoxyd) durchgeführt u. hierbei in allen Fällen entweder direkt bei Anwendung von Salpetersäure oder bei Zusatz von Alkalinitrat zu der oxydierten Fl. das *Nitrat* des *Carboamidoimidodisulfids*, $(CSN_2H_3)_2(HNO_3)_2$, eine sehr zersetzliche, in farbl. kleinen Prismen krystallisierende Substanz erhalten. Letzteres ist wl. in k. W., rötet Lackmustinktur, fast unl. in verd. Salpetersäure, zers. sich allmählich unter W. bei gewöhnlicher Temp., trocken bei Zimmertemp. unter Entw. von Cyan- u. Rhodanwasserstoffsäure unter Zurücklassung eines gelben Körpers u. kann daher nicht aufbewahrt werden. Die Bildung dieses Körpers erscheint als notwendige Folge der unsymmetrischen Formel des Thioharnstoffes:

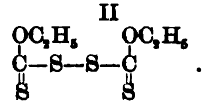


Der sehr gleichmäßige Sauerstoffverbrauch bei der Oxydation macht es sehr wahrscheinlich, daß noch und nur noch ein zweiter Körper entstanden war; es konnte jedoch bis jetzt die gesuchte Sulfosäure noch nicht isoliert werden. — Ein *saures Oxalat des Carboamidoimidodisulfids*, $[C(NH)NH_2]_2S_2.2C_2H_2O_4$ (Z. über 87°, Nadeln, resp. kugelige Krystalle, wasserhaltig, wl. in W.), erhielt Vf. bei der Oxydation von Thioharnstoff in wss. Lsg. bei Ggw. von Oxalsäure mit Wasserstoffsuperoxyd. — Die freie Base darzustellen, gelang nicht. — Erwiesen ist sonach, daß sich Thioharnstoff in saurer Lsg. oxydierenden Einflüssen gegenüber wie ein Mercaptan, $NH_2—C(SH){=}NH$, verhält; auch können alle anderen in saurer Lsg. vollziehenden Rkk. entweder nur oder bedeutend einfacher unter Annahme dieser Formel interpretiert werden. — Dem Disulfid nahestehend sind: Thiurandisulfid I (HLASIWETZ u. KACHLER, A. **166**. 137) und das Disulfid der Xanthogensäure II (DESAINS):

I



II



(MCh. 11. 452—71. 30/12. [9/10.] 90. Prag. Chem. Lab. der deutschen Univ. Prof. R. Maly.) Wachter.

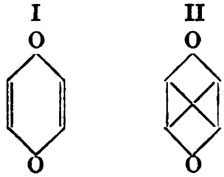
Eduard Fabini, *Der Farbstoff der roten Carbolsäure.* Daſs ein Kupfergehalt der Carbolsäure den roten Farbstoff in gröſserer Menge zu erzeugen vermag, u. daſs auch andere Metalle hierbei von Einfluſs sein können, hat Vf. (PP. 1880. 469) und Kremel (ibid. 1885) bereits beobachtet. Ungleich rascher, als bei direkter Digestion von Metall, bildet sich der Farbkörper durch Einw. von $CuSO_4$ auf Ammoniumphenylat. Vf. hat das rotfärbende Prinzip der Carbolsäure durch A. ausgezogen und einen schwarzen geruch- u. geschmacklosen, resinoiden Körper erhalten, welcher erhitzt sich mit gelbem Dampfe verflüchtigt u. unter Verbreitung eines eigentümlich rauchig-aromatischen Geruches sublimiert, indem er sich zu einem rosenroten festen Anflug verdichtet, der unter dem Mikroskope aus Tropfen bestehend erscheint u. mit konz. H_2SO_4 die charakteristische Blaufärbung giebt. Der Körper veranlaſst noch bei einem Zusatze von 1 : 300 000 Carbolsäure eine deutlich wahrnehmbare Rotfärbung derselben und ist keine Metallverb. Der Farbstoff l. sich mit rotbrauner Farbe in A. und Essigsäure, mit gelber in PAe. u. Ä., mit gelbroter in Chlf. u. in Carbolsäure mit roter Farbe. In W. ist er unl. Auſserdem enthält mit $CuSO_4$ u. Ammoniak rot gefärbte Carbolsäure eine in A. unl. braunschwarze Verb., die in Carbolsäure l. ist u. ein Gemenge von Phenylkupfer, $(C_6H_5)_2CuO$, mit CuO vorstellt. Das Phenylkupfer wird durch die Carbolsäure wieder zu Cu reduziert unter Bildung von $(C_6H_5)_2O$ und dieser Prozeſs wiederholt sich von neuem u. vermittelt unter Abscheidung von W. eine kontinuierliche Oxydation der Carbolsäure. Der Farbkörper ist als das Prod. eines aus den Elementen der Carbolsäure unter Wasserabspaltung vor sich gehenden ätherifikationsartigen Prozesses anzusehen, welcher sich unter Vermittelung der Metalle (möglicherweise auch anderer Körper) vollzieht. Für die Konservierung der Carbolsäure wird es daher erforderlich sein, ihre Berührung mit Metallutensilien vollständig zu vermeiden. Der rote Farbkörper der Carbolsäure soll sich nach Hager unter dem Einfluſs einer ammon- u. ozonhaltigen Atmosphäre auch dann bilden, wenn die Carbolsäure völlig frei von Metall ist. Vf. hat darauf hin mit metallfreier NH_3-Lsg. u. H_2O_2 Verss. angestellt, welche ergaben, daſs H_2O_2 weder allein, noch bei Ggw. von NH_3 Carbolsäure verändert; enthält aber letztere Spuren von Metall und NH_3, so ruft H_2O_2 augenblicklich eine Rotfärbung hervor. Die Rötung der Carbolsäure durch H_2O_2 u. NH_3 erfolgt bei einem Cu- u. Fe-Gehalte von 1 : 180 000, u. ist eine Veränderung bei 1 : 300 000 noch merklich. Ein Bleigehalt von 1 : 65 000 ist hierbei noch zu erkennen. Die Menge des die Farbenveränderung bedingenden Ammoniaks kann eine äuſserst geringe (1 : 10 000) sein. Durch Steigerung des Ammongehaltes, bei gleichbleibendem Metallgehalte, tritt keine intensivere Wirk. ein; dasselbe ist vom Metallgehalte zu sagen. Dagegen tritt die Färbung intensiver auf, sobald der Metall- und NH_3-Gehalt gleichzeitig gesteigert werden. Wirken Metalle direkt auf Carbolsäure ein, so werden dieselben auch ohne Mitwirkung von NH_3 oder H_2O_2 gelöst. Diese Lsg. erfolgt bei zweiwertigen Schwermetallen unter Austritt von W. aus dem Phenol, wobei Phenylmetall (Phenylür) gebildet wird. Durch Reduktion des Metalls entsteht der Farbstoff. Einwertige Schwermetalle bilden bloſs Phenylate, z. B. reines Silber. Farbstoff wird nicht gebildet. Wenn die Carbolsäure aber Metalloxydverb. enthält, so erfolgt die Farbstoffbildung nur unter Vermittelung eines NH_3-Gehaltes durch das in der Luft enthaltene H_2O_2, indem das Phenol in Ammoniumphenylat übergeht und dieses die in der Carbolsäure vorhandenen Metalloxyde zunächst in Metallphenylate umsetzt, welche dann weiter durch das H_2O_2 zu Farbstoff u. Metall zerlegt werden. Die Atmosphäre vermag also nur metallhaltige Carbolsäure zu färben.

In einem Nachtrage bemerkt Vf., daſs unter den von ihm angeführten Bedingungen eine sofortige Rötung nur in der Wärme erfolgt, eine Thatsache, welche das plötzliche Rotwerden mancher Carbolsäuren beim Erwärmen erklärt. Enthält Carbol-

säure Spuren von NH_3, so wird selbst blankes Metall von einer in H_2O_2 vollzogenen Carbolsäurelsg. unter Farbstoffbildung angegriffen. Reduziertes Cu in geschmolzenes Phenol eingetragen und bei 50° R. 36 Stdn. digeriert, bewirkt eine Schwarzfärbung des Präparates; bei gleicher Behandlung mit CuO entsteht diese Färbung nicht. Der rote Farbstoff läfst sich auch aus Resorcinschwefelsäure mittels HNO_3 darstellen. In einem Gemenge von Phenylsulfosäure und H_2SO_4 entsteht der Farbstoff durch die geringste Menge eines Nitrates. Alle Beobachtungen deuten darauf hin, dafs N ein elementarer Bestandteil des Farbstoffes sein müsse. (PP. **24.** 2—12. 25.—26. Januar. Jassy.) PROSKAUER.

F. Kehrmann, *Bemerkungen zu der Abhandlung von J. U. Nef: „Über die Konstitution des Benzochinons.“* In Besprechung der Arbeit von NEF (**90.** II. 550) erklärt sich Vf. mit deren Inhalt nur zum Teil einverstanden. Zunächst richtet sich Vf. gegen die Behauptung NEF's, durch seine Arbeiten die Ggw. von Hydroxyl in den Anilsäuren zuerst nachgewiesen zu haben. Noch nicht bekannt konnte NEF der von NIETZKI (**90.** I. 1022) erbrachte unanfechtbare Beweis sein, dafs die Anilsäuren Hydroxylderivv. sind; die beiden ersten Beobachtungen aber, welche NEF mit Recht als Beweis für das Vorhandensein von zwei Hydroxylgruppen in den Anilsäuren anführt, nämlich: 1. dafs der Chloranilsäureäthyläther bei der Reduktion nur zwei Wasserstoffatome aufnimmt, und 2. dafs derselbe schon durch verdünnte Lauge in der Kälte verseift wird, hat Vf. schon früher (**90.** I. 24) mitgeteilt. Der dritte von NEF gebrachte Beweis, dafs ein Acetylderivat der Chloranilsäure erhalten wurde, erscheint nach Vf. nicht mehr beweisend, als die von STENHOUSE vor Jahren aufgefundene Bildung des Äthyläthers aus dem Silbersalz u. Äthyljodid. — Die Meinung NEF's, die Chinonformel von FITTIG (I) durch Feststellung der Additionsfähigkeit des Benzochinons für 2 u. 4 Atome Brom bewiesen zu haben, unter der Annahme, dafs die Bromatome paarweise in o-Stellung addiert werden, erscheint als irrig, da die Diagonalformel (II) diese Rk. genau so gut erklärt:

I II



Ein Beweis für die o-Stellung im Dibromid ist von NEF nicht, erbracht u. selbst der gelieferte Nachweis würde die andere Formel keineswegs ausschliefsen. Eine Voraussetzung, dafs die Addition von Brom an das Chinon nach denselben Gesetzen und in gleicher Weise erfolgen mufs, wie die Addition an die Hydroterephtalsäuren ist nicht zulässig, da bei der Addition der Sauerstoff anders orientieren kann, als der Wasserstoff. Aufserdem ist noch denkbar, dafs die Addition des Broms an das Chinon am Sauerstoff stattfindet, so dafs derselbe hier vierwertig funktionierte. (Jpr. **43.** 106—10. 27/12. [November] 90. Aachen. Anorg. Lab. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

Albert Krause, *Über die isomeren Formen des Hydrazons der o-Nitrophenylglyoxylsäure.* Vf. hat die Arbeit von FEHRLIN (**90.** II. 143) fortgesetzt. Aus den Bleisalzen werden die isomeren Säuren unverändert durch H_2SO_4 abgeschieden, durch Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl entsteht aus beiden dasselbe Hydrazon des Isatins (H. III. 957), durch JC_2H_5 und $NaOC_2H_5$ geht das Hydrazon in den Monäthylester, $C_{16}H_5N_3O_4$, gelbe Prismen aus A., F. 126—128°, über. m-Nitrophenylglyoxylsäure wird durch Alkali nicht in ein Isomeres verwandelt, sondern zersetzt.

Die Bildung von Isatinhydrazon aus beiden Isomeren macht die früher aufgestellten Formeln unhaltbar, die Verb. müssen als wahrscheinlich geometrisch isomer bezeichnet werden. (B. **23.** 3617—22. 12/1. [1/12. 90.] Heidelberg. Univ.-Labor.) WAGNER.

Guido Pellizzari, *Amidobenzolderivate des Acetessigäthers. Äthylcrotonamidobenzoësäure (1.3).* Durch Kochen einer Lsg. von Amidobenzoësäure (1.3) in A. mit

Acetessigäther in ungefähr äquimolekularen Verhältnissen erhält man beim Abkühlen bei 137° schm. Krystalle von der Formel $C_{13}H_{15}NO_4$. Die Rk. ist daher unter Ausscheidung von W. nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$C_6H_{10}O_3 + C_7H_7NO_2 = H_2O + C_{13}H_{15}NO_4.$$

Die Verb. ist in A. und Ä. ll., in w. W. schm. die Verb. zuerst, l. sich dann und krystallisiert beim Abkühlen unverändert, wenn man das Erwärmen nicht zu sehr verlängert. Anderenfalls nimmt die Verb. das bei ihrer Entstehung abgespaltene W. wieder auf und spaltet sich dadurch in ihre Komponenten. Trotzdem läfst sich die Verb. durch Kalilösung in ein Salz überführen, aus dessen Lsg. sie durch Essigsäure wieder unverändert gefällt wird. Das Na- und K-Salz läfst sich auch direkt darstellen, wenn man die entsprechenden Salze der Amidobenzoësäure mit Acetessigäther in alkoh. Lsg. behandelt.

Die Konstitution der Säure läfst sich durch die Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3-C-CH_2-CO_2.C_2H_5 \\ \quad\;\; \| \\ \quad\; NC_6H_4.CO_2H \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_3-C{=}CH-CO_2.C_2H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\; NHC_6H_4.CO_2H \end{array}$$

ausdrücken. Die Unters. von KUCKERT (B. 18. 618) über die Einw. sekundärer Alkylaminbasen auf Acetessigäther zeigte, dafs dieselben analoge Derivate mit den primären Basen geben, u. die erhaltenen Prodd. müssen daher als von der tautomeren Form des Acetessigäthers, dem Äthyläther der Oxycrotonsäure, abstammend angesehen u. durch die Formel $CH_3-C(NHR){=}CH-CO_2.C_2H_5$ ausgedrückt werden. Es ist daher wahrscheinlich, dafs auch den Amidobenzoësäurederivaten eine ähnliche Konstitution zukommt.

Acetylacetamidobenzoësäure (1.3). Diese Säure entsteht, wenn man äquimolekulare Mengen von Amidobenzoësäure u. Acetessigäther direkt über der Flamme erwärmt, wobei A. entweicht. Dieselbe bildet weifse, unter Zers. bei 172—173° schm. Krystalle von der Zus. $C_{11}H_{11}NO_4$. Die Bildungsgleichung ist:

$$CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_2.C_6H_4.CO_2H = C_2H_5.OH + \\ CH_3.CO.CH_2.CONH.C_6H_4.CO_2H.$$

Die Säure l. sich in der Wärme leicht in A. und Essigsäure, weniger in W. Das Silbersalz derselben wurde aus dem Ammoniaksalze mit Silbernitrat als weifses Pulver gefällt. Versuche, durch Anwendung von konz. Schwefelsäure oder anderer Entwässerungsmittel, eine Abspaltung von Wasser zu bewirken, waren von keinem Erfolge.

Acetylacetamidobenzoësäure (1.2). Die Anthranilsäure giebt mit dem Acetessigäther nur ein einziges Prod. Die Verss., in alkoh. oder anderen Lsgg. wie bei der Amidobenzoësäure ein Mol. W. zu eliminieren, waren vergeblich. Die Elimination von Alkohol und die Bildung von Acetylacetamidobenzoësäure (1.2) vollzieht sich in derselben Weise wie oben. Die Säure bildet Krystalle, welche bei 160° unter Zersetzung schmelzen und in A. und W. ll., in Bzl. wl., in Ä. swl. sind. (RAL. 6. 332—35. 16/1.) SACHSSE.

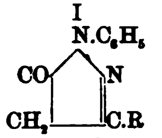
Charles E. Colby und **Frank D. Dodge**, *Die Einwirkung von Nitrilen auf organische Säuren.* Durch Erhitzung von Acetonitril mit Essigsäure hatte GAUTIER 1868 Diacetamid dargestellt und die Vff. haben untersucht, inwieweit diese Rk. allgemein zur Darst. von sekundären Amiden führe. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt, die beim Erhitzen der in den ersten beiden Spalten genannten Substanzen miteinander auf die in der dritten Spalte angegebene Temperatur während der in der vierten Spalte mitgeteilten Zeit erhalten wurden:

Ausgangsmaterial.				Produkte der Reaktion.					
Nitril.	Säure.	Temp.	Stund.	Nitril. Name.	K.	Säure.	Sekundäres Amid. Name.	Formel.	F.
Acetonitril	Essigsäure	250°	7	. . . .	. .	. . . . .	Diacetamid	$(CH_3CO)_2NH$	82°
„	Benzoësäure	260°	4	Benzonitril	192°	Essigsäure	Acetobenzamid	$C_6H_5.CO.NH.CO.CH_3$	115°
„	Phenylessigsäure	250°	20	Phenylacetonitril	232°	„ „	Diphenyl-diacetamid	$(C_6H_5.CH_2.CO)_2.NH$	192°
„	Phenylpropionsäure	250°	20	Phenylpropionitril	255°	„ „	. . . .	. . . .	. .
Propionitril	Essigsäure	250°	7	. . . .	. .	. . . . .	Acetopropion-amid	$CH_3.CH_2.CO.NH.CO.CH_3$	86°
„	Propionsäure	250°	7	. . . .	. .	. . . . .	Dipropion-amid	$(CH_3.CH_2.CO)_2.NH$	152°
„	o-Toluylsäure	235°	5	o-Toluylnitril	204°	Propionsäure	. . . .	. . . .	. .
„	m-Toluylsäure	235°	5	m-Toluylnitril	212°	„	. . . .	. . . .	. .
„	Zimmtsäure	235°	5	Zimmtsäurenitril	257°	„	. . . .	. . . .	. .
Benzonitril	Essigsäure	220°	5	. . . .	. .	. . . . .	Acetobenzamid	$C_6H_5.CO.NH.CO.CH_3$	115°
„	Benzoësäure	260°	4	. . . .	. .	. . . . .	Dibenzamid	$(C_6H_5.CO)_2.NH$	148°
„	Phenylessigsäure	250°	7	. . . .	. .	. . . . .	Phenylaceto-benzamid	$C_6H_5.CO.NH.CO.CH_2.C_6H_5$	171°
„	Phenylpropionsäure	250°	7	. . . .	. .	. . . . .	Phenylpropio-benzamid	$C_6H_5.CO.NH.CO.C_2H_4.C_6H_5$	106°
„	„	280°	20	Phenylpropionitril	255°	Benzoësäure	. . . .	. . . .	. .
Phenyl-acetonitril	Essigsäure	260°	6	. . . .	. .	. . . . .	Diphenyl-diacetamid	$(C_6H_5.CH_2.CO)_2.NH$	192°
„	Propionsäure	230°	12	. . . .	. .	. . . . .	Phenylaceto-propionamid	$C_2H_5.CO.NH.CO.CH_2.C_6H_5$	164°
„	Buttersäure	230°	12	. . . .	. .	. . . . .	Phenylaceto-butyramid	$C_3H_7.CO.NH.CO.CH_2.C_6H_5$	178°
„	Benzoësäure	250°	7	. . . .	. .	. . . . .	Phenylaceto-benzamid	$C_6H_5.CO.NH.CO.CH_2.C_6H_5$	171°
„	Phenylessigsäure	250°	10	. . . .	. .	. . . . .	Diphenyl-acetamid	$(C_6H_5.CH_2.CO)_2.NH$	192°
„	Phenylpropionsäure	250°	7	. . . .	. .	. . . . .	Phenylacetophenyl-propionamid	$\begin{matrix}C_6H_5.C_2H_4.CO \\ C_6H_5.CH_2.CO\end{matrix}>NH$	145°

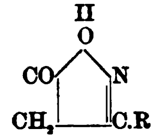
Aus ihren Verss. ziehen die Vff. die folgenden Schlüsse. Fettsäurenitrile geben mit Fettsäuren sekundäre Amide. Fettsäurenitrile und aromatische Säuren tauschen ihre Cyan- und Carboxylgruppen aus und bilden Fettsäuren u. aromatische Nitrile. Aromatische Nitrile geben mit Fettsäuren gemischte sekundäre Amide, mit aromatischen Säuren sekundäre Amide mit Ausnahme eines Falles, in welchem das Nitril des höheren Radikals gebildet wurde. — Ob die dargestellten sekundären Amide die symmetrische Struktur R.CO.NH.CO.R′ oder die asymmetrische $\begin{matrix}R.C{:}NH \\ >O \\ R'.CO\end{matrix}$ besitzen, wollen die Vff. noch durch besondere Versuche zu entscheiden suchen. (AmCh. **13.** 1—12; New-York. School of Mines. Organ. Lab.) Bodländer.

L. Claisen u. W. Zedel, *Über Phenylisoxazolon.* Phenylhydrazin erzeugt bekanntlich aus Ketonsäureestern vom Acetessigestertypus Pyrazolone der allgemeinen Formel I:

I



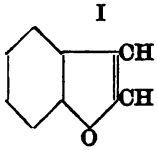
II



(Knorr **87.** 2316). Hydroxylamin liefert dementsprechend die *Isoxazolone* II. *Phenylisoxazolon*, $C_9H_7O_2N$, entsteht aus Benzoylessigester u. Hydroxylaminchlorhydrat in Eg.-Lsg. auf dem Wasserbade, Nädelchen aus sd. A., F. 147° unter Zers., wl. in Ä. und k. A., zll. in h. A., kl. in W. Salpetrige Säure führt in eine Isonitrosoverb., $C_9H_6N_2O_3$, hellgelbe Nadeln aus sd. W., F. 143° u. Zers., ll. in A., Ä., Eg., über; Diazobenzolchlorid liefert *Benzolazophenylisoxazolon*, $C_{15}H_{11}N_3O_2$, orangegelbe Prismen aus h. A.; beide Rkk. entsprechen denen der Pyrazolone. (B. **24.** 140—43. 26/1. [10/1.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) Wagner.

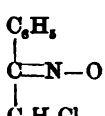
A. R. L. Dahme, *Über Cumaron.* Der Zweck der Unters. war, zu prüfen, ob im Cumaron, $C_6H_4<{O \atop CH}>CH$, der Sauerstoff leicht ersetzbar, und ob sich daraus Argumente für oder wider die Formel I von Fittig u. Hantzsch ableiten ließen.

I

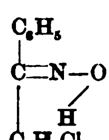


Bei Erhitzung von Cumaron mit NH_3 oder Anilin gelang die Ersetzung des Sauerstoffes durch die Gruppen NH oder C_6H_5.N nicht. Auch das Brom im Monobromcumaron konnte nicht bei Erhitzung mit den nämlichen Körpern substituiert werden. Mit PCl_5 bildeten sich nur Cumarondichlorid und Monochlorcumaron neben PCl_3. Aus Monochlorcumaron u. PCl_5 bildeten sich PCl_3, HCl u. ein bei 255—260° sdd., bei 57,5—58° schm. Körper von der wahrscheinlichen Zus. eines Dichlorcumarons, $C_6H_4<{O \atop CCl}>CCl$. Die Beständigkeit des Moleküls des Cumarons und die Schwierigkeit, den Sauerstoff zu ersetzen, sprechen für die von Fittig von Hantzsch angegebene Formel (vgl. Krämer u. Spilker, **90.** I. 392 u. 395). (AmCh. **13.** 29—33. Berlin I. Chem. Lab.) Bodländer.

R. Demuth und **M. Dittrich,** *Über Oxime halogenierter Benzophenone.* Auf Veranlassung V. Meyer's vollendeten die Vff. die von ihm u. Auwers begonnenen Verss. Gefunden wurde, daſs m-Dibrombenzophenon ein Oxim liefert, p-Monochlorbenzophenon aber zwei. Deren Isomerie erklärt V. Meyer durch die Formeln:



und



(vergl. **90.** II. 343).

Durch Oximierung des p-Monochlorbenzophenons entstehen zwei Oxime, das bekannte vom F. 149°, der bis 155—156° erhöht wurde, und ein in verd. A. leichter l., F. 95°, Prismen. Durch etwa dreistündiges Erhitzen im Wasserbade geht dies letztere in das erstere über, nicht aber durch K. mit A. Verd. HCl spaltet beide Oxime, es entsteht dasselbe Chlorbenzophenon; Essigsäureanhydrid führt leicht in Acetylverbb. über. α-Verb., $C_{15}H_{12}NO_2Cl$, rhomboedrische Krystalle, F. 147—148°, zwl. in A.; β-Verb., $C_{15}H_{12}NO_2Cl$, Nadeln, F. 105—106°, ll. in A., beide Verbb. gehen durch KHO in die betreffenden Oxime über. Auch die Benzyläther werden mit $NaOC_2H_5$ u. Benzylchlorid leicht erhalten; α-Verb., $C_{20}H_{16}NOCl$, Prismen aus A., F. 74—75°; β-Verb., $C_{20}H_{16}NOCl$, Nadeln aus A., F. 98—99°, beide liefern mit HJ Jodbenzyl.

m-Dibrombenzophenon, $C_{13}H_8OBr_2$, wurde durch Bromierung von Benzophenon im Rohr bei 150° erhalten, Nadeln aus A., F. 141°, zwl. in A., das Oxim $C_{13}H_9Br_2NO$, F. 181—182° unter Zers., Nädelchen aus A., wl. in A., entstand als alleiniges Prod. und konnte auch nicht in ein isomeres umgelagert werden. (B. **24**. 3609—17. 12/1. [1/12.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Karl Heumann, *Zur Indigodarstellung mittels Phenylglycin.* Vf. konstatiert, dafs LEDERER (**91**. I. 146) vor Abfassung seiner Publikation von der Patentanmeldung des Vfs. über die Darst. des Indigos aus Phenylglycin gewufst hat, bestreitet jedoch nicht, dafs LEDERER die betr. Indigobildung selbständig beobachtete. Hinsichtlich der Frage, ob Indigo oder ein Leukokörper in der Phenylglycinalkalischmelze vorhanden ist, weist Vf. auf das bekannte Verhalten des Indigos hin, in der Kalischmelze (Kali u. W. bei 130—150°) einen Leukokörper (Indigweifs oder möglicherweise Indoxyl) zu liefern, welchen Körper auch Vf. beim Lösen der Phenylglycinalkalischmelze in einer Wasserstoffatmosphäre nachwies. (Jpr. **43**. 111—12. 27/12. [Dezember] 90. Zürich.) WACHTER.

Amé Pictet und **H. J. Ankersmit**, *Phenanthridin.* Das Acridin mufs als ein Anthracen betrachtet werden, in welchem eine der CH-Gruppen des Kerns durch ein Atom N ersetzt ist. Hiernach ist es von Interesse, die isomere Base kennen zu lernen, welche durch eine ähnliche Substitution aus dem Phenanthren entsteht. Dieselbe wurde auf zwei Wegen von den Vffn. dargestellt und als *Phenanthridin* bezeichnet. Das erste Verfahren beruht auf einer pyrogenen Kondensation, analog derjenigen, durch welche Diphenyl aus Benzol entsteht, es besteht in dem starken Erhitzen von Dämpfen von Benzylidenanilin, wobei Elimination von 2 Atomen H und Bindung der beiden Benzolreste stattfindet:

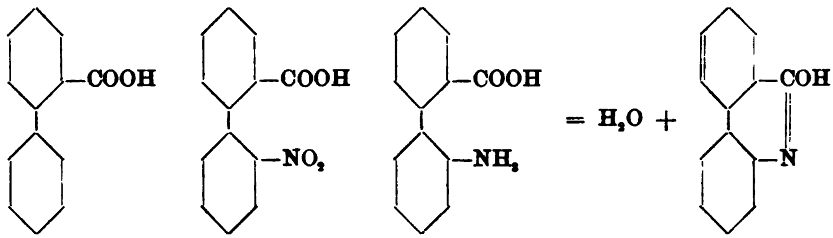
$$\begin{matrix} C_6H_5-CH \\ C_6H_5-N \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4-CH \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4-N \end{matrix} + H_2.$$

Die Rk. erfordert sehr hohe Temperatur. Man mufs eine eiserne, mit Bimssteinstücken gefüllte Röhre anwenden und auf lebhafte Rotglut erhitzen. Als Prod. entsteht eine braune Fl., welche aufser Benzol, Benzonitril, Anilin, Diphenyl und nicht umgewandeltem Benzylidenanilin auch das Phenanthridin enthält. Zur Isolierung des letzteren wird die Fl. fraktioniert destilliert und das über 250° Übergehende in der Wärme mit verd. HCl behandelt, worin es sich teilweise auflöst. Es entsteht eine dunkelgelbe Fl., welche mit Quecksilberchlorid einen krystallinischen, bei 190° schm. Nd. giebt, das Chloromercurat des Phenanthridins. Durch Zers. mit H_2S erhält man das Chlorhydrat, aus dem Alkali die Base fällt, die dann durch Umkrystallisieren aus verd. A. oder durch Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen gereinigt werden kann und farblose Naldeln bildet.

Als Ausgangspunkt für die zweite Synthese wurde die o-Phenylbenzoësäure (I) gewählt. Dieselbe wurde nitriert, wobei man ein Gemenge von mehreren Nitro-

phenylbenzoësäuren erhält, von welchen nur eine einzige (II) zuletzt in ein Derivat des Phenanthridins verwandelt werden kann. Ohne den Vers. zu machen, diese eine Nitroverb. zu isolieren, wurde das ganze Gemenge der Reduktion mit Zinkpulver u. Ammoniak unterworfen. So entstand ein Gemenge von Amidophenylbenzoësäuren, welche die NH_2-Gruppe in verschiedenen Stellungen enthielten. Eine derselben, die aus II hervorgegangen, mufste sich durch ihre Unbeständigkeit auszeichnen, da ihre NH_2-Gruppe zum Carboxyl in einer zur Bildung eines Pyridinkerns günstigen Stellung sich befand. Diese Säure mufste von selbst die Elemente eines Mol. H_2O verlieren und sich in Oxyphenanthridin umwandeln (III).

I II III



Da diese Verb. keine Säure ist, so mufste sie sich aus der ammoniakalischen Lsg. abscheiden. Das Zinkpulver wurde daher mit sd. A. ausgezogen, diese Lsg. gab beim Abkühlen gelbe Nadeln des *Oxyphenanthridins*, $C_{13}H_9NO$, durch dessen Destillation mit Zinkpulver Phenanthridin, $C_{13}H_9N$ erhalten wurde. Letzteres schm. bei 104° und destilliert ohne Zers. über 360°, unl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln, DD. 6,5 (ber. 6,2). Das Phenanthridin zeigt grofse Ähnlichkeit mit dem Acridin und bildet wie dieses stark gelbgefärbte Salze, welche in wss. Lsg. blaue Fluoreszenz zeigen. Das Jodmethylat schm. bei 202°. Bringt man zu seiner alkoh. Lsg. einige Tropfen Natronlauge, so scheiden sich beim Eingiefsen der Lsg. in W. lange weifse, bei 109° schm. Nadeln ab, die aus dem Methylhydrat des Phenanthridins bestehen, in A. u. Ä. mit prachtvoll blauer Fluoreszenz l. Die Salze fluoreszieren nicht. Das Jodmethylat des Phenylanthridins ist somit durch Alkalien zersetzbar, eine Eigenschaft, welche bisher nur an den analogen Derivaten des Chinolins und Acridins beobachtet wurde.

Durch Reduktion wird das Phenanthridin in *Dihydrophenanthridin*, $C_{13}H_{11}N$, verwandelt. Dasselbe bildet weifse, bei 90° schm. Nadeln, beinahe unl. in W., l. in A. und Ä. mit blauer Fluoreszenz. Das Dihydrophenanthridin besitzt die Eigenschaften einer sekundären Base, wie aus der Existenz der folgenden drei Derivate hervorgeht: 1. *Nitrosoderivat*, $C_{13}H_{10}{=}N{-}NO$, blafsgelbes Öl, welches die für Nitrosamine charakteristische LIEBERMANN'sche Rk. giebt. 2. *Methylderivat*, $C_{13}H_{10}{=}N{-}CH_3$, weifse, bei 108° schm. Nadeln, in A. u. Ä. mit violetter Fluoreszenz l. 3. *Acetylderivat*, $C_{13}H_{10}{=}N{-}COCH_3$, bei 108° schm. Prismen. (AGen. **24**. 598—606. 15/12. [20/11.*] Genf.) SACHSSE.

Alfons Deckers und **Alfred Einhorn**, *Über einige Rechtscocaïne.* Bis jetzt sind nur eine Reihe von Estern der Benzoylverb. des Rechtscocaïns (**90**. I. 908) untersucht, doch können auch statt des Benzoyls andere Säureradikale in das Rechtscocaïn eingeführt werden.

Cinnamylrechtsecgoninmethylester, $C_5H_7N(CH_3)CHO:(CO.CH:CH.C_6H_5).CH_2.COOCH_3$, Prismen, F. 68°, $C_{19}H_{23}NO_4.HCl$, Nadeln aus h. W., F. 186—188°; $(C_{19}H_{23}NO_4)_2H_2PtCl_6$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 208—210°; $C_{19}H_{23}NO_4.HAuCl_4$, orangefarbige Nadeln aus A., F. 164°, $C_{19}H_{23}NO_4.HBr$, Nadeln aus W., F. 209°; $C_{19}H_{23}NO.HNO_3$, Nadeln aus h. W., F. 197°; *Salzsaures Cinnamylrechtsecgonin*,

$C_5H_7N(CH_3)CHO(CO.CH:CH.C_6H_5)CH_2COOH.HCl$, Nädelchen aus h. W., F. 136° u. Zers.; *Isovalerylrechtsecgoninmethylester*, $C_5H_7N(CH_3)CHO(CO.C_4H_9)CH_2.COOCH_3$, Öl, $C_{15}H_{25}NO_4.HCl$, Blättchen aus A., F. 192°, $(C_{15}H_{25}NO_4)_2H_2PtCl_6$, citronengelbe Nädelchen aus h. W., F. 202°, $C_{15}H_{25}NO_4.HAuCl_4$, hellgelbe Nädelchen aus A. mit wenig W., F. 88°; $C_{15}H_{25}NO_4.HNO_3$, Blättchen aus A. und Ä., F. 168°; *Salzsaures Isovalerylrechtsecgonin*, $C_{14}H_{23}NO_4.HCl$, Nadeln aus h. W., F. 236°, ll. in h. W., $(C_{14}H_{23}NO_4)_2H_2PtCl_6$, orangefarbene Prismen aus h. W., F. 216°; *Isovalerylrechtsecgonin*, $C_{14}H_{23}NO_4$, Nädelchen aus mit Ä. versetztem Methylalkohol, F. 224° unter Zers.; *o-Phtalyldirechtsecgonindimethylester*, $C_6H_4(CO)_2\left(OHC<{C_5H_7N[CH_3] \atop CH_2.COOCH_3}\right)_2$, Öl, $C_{28}H_{36}N_2O_8.(HJ_2)$, F. 226°; *o-Phtalyldirechtsecgoninjodhydrat*, $C_{26}H_{32}NO_8(HJ)_2$, F. 103°. (B. **24**. 7/12. [24/12.] 90. Aachen. Organ. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

A. Pinner u R. Wolffenstein, *Über Nikotin*. Durch Oxydation des Nikotins mit H_2O_2 entsteht eine Base $C_{10}H_{12}N_2O$, welche vorläufig als *Oxynikotin* bezeichnet wird, Pikrat, $C_{10}H_{12}N_2O.2C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe, anscheinend rhombische Nädelchen, F. 154—158°. Oxynikotin ist nicht flüchtig mit Wasserdampf, hat ähnliche, aber schwächere physiologische Wirkung wie Nikotin und geht durch $KMnO_4$ in Nikotinsäure über. Nitrosonikotin war nicht zu erhalten, Acetanhydrid verwandelt Nikotin bei 150—170° in noch zu untersuchende Prodd. Benzoylchlorid wirkt bei Ggw. von NaOH weder auf Nikotin, noch auf Oxynikotin, über Einwirkungsprodd. von Benzoylchlorid auf Nikotin soll demnächst berichtet werden. (B. **24**. 61—67. 26/1. [29/12. 90.].) WAGNER.

E. Merck, *Neue Alkaloide aus Sabadillasamen*. Dem Vf. ist es gelungen, aus dem Sabadillasamen zwei Alkaloide, das *Sabadin* und *Sabadinin*, zu isolieren. Zur Reindarst. des ersteren benutzt man am vorteilhaftesten das Nitrat. Die Base schm. bei 238—240° unter Zers., ist in Ä., A. ll., in Ligroin wl. Mit konz. H_2SO_4 entsteht zunächst eine gelbliche Färbung mit grünlicher Fluoreszenz, welche allmählich schwindet und einer blutroten, dann violetten Färbung Platz macht. Das Sabadin wirkt auf die Nasenschleimhäute niesenerregend und besitzt die Zus. $C_{29}H_{51}NO_8$. Für beide Alkaloide ist besonders die Eigenschaft charakteristisch, dafs die durch Alkalien, Alkalicarbonate u. NH_3 in Freiheit gesetzten Basen gel. bleiben u. sich erst beim Erwärmen in Flocken abscheiden. Das Chlorhydrat des Sabadins krystallisiert mit 2 aq., verliert letzteres bei 101° C. und schm. bei 282—284° unter Zers., das HBr-, HNO_3-, ebenso das $AuCl_3$-Salz wurden analysiert. — Das Sabadinin aus dem Sulfat durch Sodalsg. abgeschieden u. am besten durch Chlf. der wss. Lsg. entzogen, besitzt keinen bestimmten F. Konz. H_2SO_4 erzeugt damit eine bleibende blutrote Färbung. Das Alkaloid, dessen Zus. $C_{27}H_{45}NO_8$ ist, wirkt nicht niesenerregend, sein Sulfat besitzt $2^1/_2$ Mol. W. (Jahresb. von E. MERCK. Darmstadt. Januar 3—10.) HEFELM.

W. Kwasnick, *Über Kuro-mojiöl.* (Vorläufige Mitteilung.) Das Öl aus *Lindera fericia Bl.*, einer japanischen Laurinee, ist dunkelgelb, D_{18}. 0,901, riecht kräftig aromatisch, ist sehr wenig optisch aktiv und enthält zwei Terpene: *Rechtslimonen* u. *Dipenten*. Aufserdem das optisch inaktive *Terpineol* und ein linksdrehendes *Carvol*, $C_{10}H_{14}O$, K. 225°. (B. **24**. 81—82. 26/1. [8/1.] Breslau. Pharmaz. Univ.-Lab.) WAGNER.

F. W. Semmler, *Über schwefelhaltige ätherische Öle (Asa-foetida-Öl)*. (Ar. **229**. 1—31; C. **91**. I. 149.) ARENDT.

Physiologische Chemie.

Gérard, *Fettsubstanzen zweier Pilze aus der Familie der Hymenomyceten*. Vf. hat auf Veranlassung von Bourquelot die Fettsubstanz von *Lactarius vellereus* näher

unters. Die trocknen Pilze wurden zunächst mit 85%ig. A. gekocht, der A. abdest. und der Rückstand mit Ä. behandelt. Da letzterer aber noch harzige Bestandteile mit aufnimmt, so ist eine Extraktion mit PAe. erforderlich, in dem sich nur das Fett l. Letzteres stellt eine dicke M. vor von braunschwarzer Farbe, saurer Rk. und wird bei Anwendung von salpetriger Säure fest. Bei Verseifung des Fettes konnte Glycerin, Ölsäure, Stearinsäure, ferner Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure unter den Produkten nachgewiesen werden. Die die saure Reaktion des Fettes bedingende freie Säure ist Ölsäure. Aufserdem enthalten die Fettsubstanzen Phytosterin u. wahrscheinlich auch Lecithin. Die Fettsubstanz aus *Lactarius piperatus* besitzt die nämlichen physikalischen Eigenschaften, wie die aus Lact. vellereus und liefert bei der Verseifung auch dieselben Produkte. Das aus dem Lact. piperatus gewonnene Cholesterin ist aber identisch mit dem Ergosterin von Tanret, beide Substanzen haben denselben F., dasselbe Rotationsvermögen, geben die nämliche Farbenrk., welche sich wohl von derjenigen des tierischen Cholesterins unterscheidet (Tanret, **89**. I. 421). Schliefslich wurde auch im Piperatus die Ggw. von Lecithin konstatiert. (JPCh. [5.] **21**. 408—14; [5.] **23**. 7—12.) Proskauer.

E. Schulze und **A. Likiernik**, *Darstellung von Lecithin aus Pflanzensamen.* Feingepulverter Wicken- oder Lupinensamen wird mit Ä., dann bei 60° mit Weingeist extrahiert. Die Extrakte verdunstet man bei 40—50°, behandelt die Rückstände mit k. Ä., schüttelt die äther. Lsgg. mit W. bis zur Erschöpfung, verdunstet den Ä. u. behandelt den Rückstand bei 50° mit absol. A. Die so gewonnene Lsg. scheidet beim Abkühlen Lecithin ab, das mit k. Weingeist gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet wird. Bei der Spaltung mit Baryt entstanden Cholin, Glycerinphosphorsäure u. fette Säuren, sowohl feste als auch Ölsäure.

Da also Lecithin in Pflanzen nachgewiesen u. teilweise in den Ätherextrakt bei Fettbestimmungen eingeht, mufs man in diesem eine Phosphorsäurebestimmung ausführen u. den daraus berechneten Lecithingehalt berücksichtigen. (B. **24**. 71—74. 26/1. [3/1.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polyt.) Wagner.

W. Maxwell, *Über das Verhalten der Fettkörper und die Rolle der Lecithine während der Keimung.* Die Samen von Phaseolus vulgaris, Gossypium (Baumwollsamen) und von Mais wurden zur Keimung gebracht, und ihr Gehalt an Lecithinen wurde in den reifen Samen u. in drei Stadien der Keimung nach der Methode des Vfs. (**91**. I. 373) bestimmt. Das erste Stadium der Keimung war dasjenige, bei welchem das Würzelchen etwa $^3/_4$ Zoll lang war, das zweite dasjenige, bei welchem die Plumula entwickelt und das Würzelchen entsprechend gewachsen war, und das dritte das der vollständigen Entwickelung, in dem alle Reservebestandteile aufgebraucht waren, u. nur die Schale übrig blieb. Als Mittelwerte, aus zahlreichen Versuchen, ergab sich folgender Gehalt an Lecithinen:

	Phaseolus	Baumwollsamen	Mais
Reife Samen .	0,933%	0,94%	0,186%
Erstes Stadium .	1,841	2,15	0,193
Zweites Stadium	3,230	2,00	0,319
Drittes Stadium	—	1,308	0,436

Die Zahlen beziehen sich auf trockene Substanz. Dafs die Phosphorsäure des äth. und alkoh.-äth. Extraktes wirklich von Lecithin herrührte, wurde dadurch bewiesen, dafs der Extrakt beim Kochen mit Barytwasser in Bariumstearat, Phosphorsäure und Cholin zerlegt wurde. Die Existenz des letzteren wurde durch seine charakteristischen Rkk. mit Phosphorwolframsäure, Kaliumwismutjodid, Goldchlorid etc. nachgewiesen.

Aus den Versuchen ergiebt sich, dafs die Pflanzen in den ersten Stadien der

Keimung aus der anorganischen Phosphorsäure Lecithin bilden. Wenn bei den Versuchen mit Phaseolus der Gehalt an Lecithin von 0,933 auf 3,230% stieg, so entspricht dies, da 75 Tle. des gekeimten Materiales aus 100 Tln. der reifen Samen, beide im wasserfreien Zustande, hervorgegangen sind, einer Steigerung um 159%. In den weiteren Stadien der Keimung, wenn das junge Pflänzchen vom Samen und seinen Reservebestandteilen unabhängiger wird, zersetzt es das Lecithin wieder und verwendet dessen Bestandteile zum weiteren Wachstume. Wahrscheinlich ist es, dafs nur die Menge des Lecithins, um die sich der Gehalt des Pflänzchens bei der Keimung vermehrt, Neubildung ist, das im Samen enthaltene geht wahrscheinlich unverändert in die junge Pflanze über. — In den Prefskuchen der Baumwollsamen ist der Prozentgehalt an Lecithin im Extrakte gröfser (7,92%) als im Samen (2,306%), woraus hervorgeht, dafs die substituierten Glyceride sich wie gegen Lösungsmittel u. Keimung, auch gegen Druck verschieden von den normalen verhalten. (AmCh. **13.** 16—24; Chem. Lab. of the Dep. of Agriculture.) BODLÄNDER.

Richard Stern, *Das Auftreten von Oxyhämoglobin in der Galle.* Durch die bisherigen Verss. war für Kaninchen festgestellt, dafs durch gewisse blutschädigende Eingriffe Hämoglobincholie erzeugt wird, ohne dafs hierbei Hämoglobinurie einzutreten braucht. Es erschien nun von Interesse, zu untersuchen, ob sich dasselbe auch durch Injektion von Hämoglobinlsgg. erreichen läfst. Wenn hierbei bei gewissen Dosen des injizierten Hämoglobins dasselbe in der Galle, nicht aber im Urin auftrat, so mufste dies eine Modifikation unserer Anschauungen über Hämoglobinämie bewirken. Seit den Unterss. PONFICK's nimmt man an, dafs, wenn die Menge des im Plasma befindlichen Hämoglobins weniger als etwa $^1/_{60}$ des gesamten Körperhämoglobins beträgt, kein Hämoglobin im Urin erscheint, dasselbe vielmehr von der Leber aufgenommen wird u., wie man bisher annahm, nach Umwandlung in Gallenfarbstoff, in den Darm ausgeschieden wird. Es galt nun festzustellen, ob man nicht die Umwandlungsfähigkeit der Leber bisher überschätzt hat, ob nicht zwischen der blofsen Hämoglobinämie u. der Hämoglobinurie ein Stadium liegt, in welchem die Leber den im Plasma befindlichen Blutfarbstoff zwar noch zu sezernieren, nicht mehr aber umwandeln kann (Hämoglobincholie).

Das Hämoglobin wurde den Tieren (Kaninchen) meist intravenös (V. jugularis), in 0,6%iger NaCl-Lsg. aufgelöst, injiziert, und zwar zunächst in grofsen Dosen (0,2—0,5 g pro Kilogramm Tier), welche starke Hämoglobinurie hervorriefen. Die Galle des 1—2 Stdn. nach der Injektion getöteten Tieres enthielt noch kein Hämoglobin, wohl aber nachher. Die Ausscheidung des Hämoglobins in der Galle beginnt also erst in der dritten Stunde nach der intravenösen Injektion. Sobald die Menge des injizierten Hämoglobins eine gewisse, sehr niedrige Grenze (etwa 0,02 g pro Kilogramm Tier) überschreitet, vermag die Leber des Kaninchens nicht mehr allen Blutfarbstoff in Gallenfarbstoff umzuwandeln, sondern scheidet einen Teil des ersteren unverändert aus. Erst bei weit höheren Hämoglobindosen findet auch eine Ausscheidung durch die Niere statt.

Bemerkenswert ist noch, dafs schon gröfsere Mengen von 0,6%ig. NaCl-Lsg. bei intravenöser Injektion genügen, um bei Kaninchen Hämoglobincholie zu erzeugen. Hämoglobinurie liefs sich durch intravenöse Injektion von Kochsalzlsg. auch dann nicht erzeugen, wenn die injizierte Fl. 20 ccm pro Kilogramm Tier betrug.

Die Thatsache, dafs die meisten pathogenen Mikroorganismen bei ihrer Invasion in den tierischen Körper eine schwere Schädigung des Blutes bewirken, legte die Vermutung nahe, dafs auch bei Infektionskrankheiten ein Übergang von Hämoglobin in die Galle stattfinden dürfte. Es konnte dies an Kaninchen für den Milzbrand bestätigt werden. Nicht so konstant waren die Resultate nach Infektion mit dem LÖFFLER'schen Diphteriebacillus. (VAr. **123.** 33—43. 7/1. Breslau. Med. Klinik BIERMER.) SACHSSE.

Siegfried Rosenberg, *Der intermediäre Kreislauf des Fettes durch die Leber, seine physiologische Bedeutung und seine Beziehungen zum Icterus neonatorum.* Nach einer älteren Arbeit VIRCHOW's hätte die Gallenblase nicht nur die Funktion eines Gallenreservoirs, sondern ihr käme auch noch die Aufgabe zu, einen intermediären Fettstrom in die allgemeine Bahn zurückzuleiten. Vf. schien es daher wünschenswert, festzustellen, ob thatsächlich mit der Galle eine Ausfuhr von Fett in der Leber stattfinde, namentlich da im Gegensatze zu VIRCHOW andere Forscher ein Vorhandensein von Fetttropfen in der Galle verdauender Tiere nicht gesehen haben. Die Versuche wurden zunächst an zwei grofsen Hunden mit permanenter Gallenblasenfistel angestellt, deren Galle nach reichlicher Fettfütterung während mehrerer Verdauungsstunden aufgefangen, dann in enge Glasröhrchen gegossen u. im Laktokrit bei möglichst rascher Kurbeldrehung 12—15 Minuten lang zentrifugiert wurde. Die Verss. fielen indessen negativ aus, da weder in der Galle der ersten, noch der späteren Verdauungsstunden ein Fettgehalt durch Zentrifugierung nachweisbar war. Auch durch das Mikroskop konnte Fett nicht entdeckt werden. Somit findet bei Gallenfistelhunden selbst nach reichlicher Fettfütterung ein Übertritt von Fett in die Galle nicht statt. Daraus konnten aber um so weniger Schlüsse auf normale Tiere gezogen werden, als ja die Fettverdauung unter dem Ausfalle der Galle leidet u. bei genügender Fettausnutzung die Untersuchungsergebnisse ganz andere sein mochten. In der That berechtigen die Ergebnisse der angestellten Verss. zu der Annahme, dafs nach reichlicher Fettfütterung beim normal verdauenden Hunde ein Übertritt von Fetttropfen in die Galle stattfindet, allerdings nur in sehr geringer Menge. Während nun aber nach VIRCHOW das in die Galle hinein gelangte Fett von der Gallenblase resorbiert u. auf diesem Wege dem allgemeinen Saftstrome wieder zugeführt wird, findet nach dem Vf. eine Resorption in der Gallenblase nicht statt, sondern es haftet nur eine gewisse Fettmenge der Gallenblasenschleimhaut an u. bedeckt dieselbe, während der Rest bei der Entleerung der Blase mit der Galle in den Darm zurückgelangt.

Für die Möglichkeit einer Resorption in der Gallenblase spricht allerdings, dafs die ihrem Äufseren nach für dieselbe so geeignet erscheinenden Epithelien permanent von Galle benetzt sind, welche nach WISTINGHAUSEN tierischen Membranen die Fähigkeit verleihen soll, Fett ohne jeden Druck hindurchtreten zu lassen. Indessen hat diese WISTINGHAUSEN'sche Lehre neuerdings durch GRÖPER (**90.** I. 177) eine Widerlegung erfahren, u. auch aus allen anderen Verss. folgt, dafs Galle allein die Epithelien zur Aufnahme von Fett nicht geeignet macht. Somit mufs der Gedanke, dafs in der Gallenblase eine Resorption von Fetttröpfchen stattfinden könnte, zurückgewiesen werden.

Bedenkt man die völlige Übereinstimmung von Gallenblasen- u. Darmepithelien, u. beachtet man, dafs Leber- u. Gallenwege embryologisch Abkömmlinge des Duodenums sind, sowie, dafs auch vom Mastdarme u. selbst von der normalen Harnblase resorbiert werden kann, so hat man keinen Grund, zu zweifeln, dafs auch das Gallenblasenepithel an sich zur Resorption geeignet ist. Indessen hat die Natur ein Interesse daran, dafs hier keine Resorption stattfindet. Denn wäre diese vorhanden, so wäre einerseits der Wert der Gallenblase als Sammelbassin der Galle vernichtet u. Beeinträchtigung der Fettverdauung die Folge, u. andererseits würden bei dem auf diese Weise ermöglichten Eindringen der Galle in die Zirkulation die Symptome des Icterus u. der Cholämie sich einstellen müssen. Dem wird vorgebeugt durch die Auflagerung der Fetttröpfchen auf die Epithelzellen, welches die Galle von diesen trennt u. eine Resorption der Galle mindestens sehr beschränkt. Gleich nach der Geburt des Menschen ist die Gallenblase noch frei von Fett, so dafs eine Gallenresorption von hier aus zu Stande kommen kann. Kurze Zeit nach der Geburt pflegt auch die als Icterus neonatorum bekannte Gelbsucht in die Erscheinung zu

treten. Aber schon in der ersten Verdauungsperiode gehen Fetttröpfchen in die Galle über u. lagern sich den Epithelzellen auf, so daſs nun der Zustand hergestellt wird, der zum Wohlbefinden des Organismus nötig ist. In diesem Sinne erscheint der ganze intermediäre Kreislauf des Fettes durch die Leber nicht als etwas Zufälliges, sondern als notwendig u. zweckmäſsig, um den Nutzen einer vorhandenen Einrichtung zu sichern u. der Einw. schädlicher Einflüsse zu begegnen. (VAr. **123.** 17—27. 7/1. Berlin. Tierphysiol. Lab. d. landw. Hochschule.) SACHSSE.

E. Penard, *Chlorophyll im Tierreiche.* Man kennt eine Anzahl niederer Tiere, welche durch Chlorophyll grün gefärbte Körner enthalten. Ob diese Körner von auſsen in das Tier gelangt sind oder ob sie ein Prod. des Tieres sind, darüber gehen die Meinungen auseinander. Vf. hat ebenfalls in einer ganzen Reihe von niederen Tierarten die fraglichen Körner gesehen, kommt aber zu dem bereits von ENTZ gezogenen Schlusse, daſs es sich hier nicht um tierische Chlorophyllkörner u. um Chlorophyllkörner überhaupt nicht handele, sondern um Algen, die zu den Palmellaceen gehören, u. mit den Tieren, in welchen sie gefunden werden, symbiontisch verbunden sind. Der Auffassung von BRANDT: „Selbstgebildetes Chlorophyll fehlt den Tieren vollkommen", schlieſst sich auch Vf. an. (AGen. **24.** 638—48. 15/12. [2/10.* 90.] Genf.) SACHSSE.

R. Wolffhardt, *Einfluſs des Alkohols auf die Magenverdauung.* Absoluter A. wirkt verschlechternd auf die Verdauung sowohl der Amylaceen als des Fleisches. Dieser Einfluſs ist zu konstatieren bei Mengen von 15—30 g, sei es, daſs diese auf einmal oder in kleinen Mengen während der Verdauungszeit genommen werden. 60 g 50%ig. Kognak scheinen die bloſse Amylaceenverdauung zu hemmen, die Fleischverdauung dagegen beschleunigen sie während des Essens genommen. Andere Kognakportionen wirken je nachdem verschieden. Rot- u. Weiſsweine üben einen verdauungsbefördernden Einfluſs aus, sowohl wenn sie während der Mahlzeit, als wenn sie vor derselben genommen werden. (Münchener med. Wochenschr. 1890. Nr. 35; Cm. 1891. 47. 17/1.) SACHSSE.

M. Minkiewicz, *Wirkungen der Urechites suberecta.* Diese zu den Apocyneen gehörige, in Südamerika u. Westindien einheimische Pflanze hat in allen ihren Teilen einen stark bitteren Geschmack. Aus den wss. Dekokten lassen sich durch Benzin zwei physiologisch wirksame Substanzen gewinnen, von denen die eine, in Benzin l., *Urechitsäure*, eine Harzsäure, die andere, in Amylalkohol l., *Urechitylkosid* genannt, ein Glykosid ist. Die Wirkungen beider Präparate, die amorph erhalten wurden, unterscheiden sich nur quantitativ, nicht qualitativ. 0,3 mg Urechitsäure rufen an Fröschen Erlöschen der Reflexe, zentrale motorische Paralyse, Herzstillstand hervor. Die genaue Analyse der Herzerscheinungen lehrte, daſs sie sich in zwei Phasen abspielen. Auf eine Periode rein zentraler Vaguslähmung folgt nach vorübergehender Herzperistaltik ein Stadium der Lähmung des Herzmuskels selbst. Am Warmblüter rufen 0,02—0,05 g Urechitsäure Nausea, Erbrechen, Muskelschwäche, Störungen der Herzreaktion, tödliche Blutdrucksenkung hervor. Im ganzen ähneln also die Wirkungen beider Urechitespräparate der des Nikotins u. Pilocarpins. (Cm. 1891. 44. 17/1. Dorpat. Pharmakol. Inst. von KOBERT.) SACHSSE.

J. Bernstein-Kohan, *Wirkungen des Wolframs.* Die Methode zur Bestimmung des Wolframs in tierischen Geweben u. Sekreten beruht auf der durch Blaufärbung wahrnehmbaren Reduktion der Wolframsäure durch Zink oder Stanniol in schwach saurer Lsg. Die Methode gestattet noch den Nachweis von 0,0125 mg Wolframsalz. Die tödliche Dosis wolframsauren Natrons beträgt für Kaninchen 70 mg, Hunde 125 mg bei subkutaner Darreichung. Vom Darm aus werden die wolframsauren Salze entweder gar nicht oder nur sehr schwer resorbiert. Die Ausscheidung des Wolframs findet am reichlichsten durch die Darmschleimhaut, bis zu 40% der sub-

kutan gereichten Menge, in weit geringerem Maſse durch den Harn statt. Vom nicht ausgeschiedenen Wolfram findet man den Hauptteil im Blute, den übrigen in den Knochen, der Leber, den Muskeln und der Haut. (Cm. 1891. 44. 17/1. Dorpat. Pharmakol. Inst. von KOBERT.) SACHSSE.

J. Woroschilsky, *Wirkung des Urans*. Urannitrat in Mengen von 66—94 mg per os, 17—22 mg subkutan gereicht, bewirkt bei Kaninchen, Hunden, Katzen eine durch 10—15 Tage sich erstreckende Intoxikation, deren Haupterscheinungen Erbrechen, hämorrhagische Gastritis, Nephritis, Albuminurie, Glykosurie (bei Hunden bis zu 1,8% Glykose), fortschreitende Lähmung, Abmagerung, schlieſslich der Tod sind. Weinsaures Uranoxydnatron ist, per os gegeben, weniger wirksam als das Nitrat, subkutan hingegen schon zu 2 mg für 1 kg Hund, zu 1 mg für 1 kg Kaninchen tödlich wirksam. Die Vergiftungserscheinungen sind im wesentlichen dieselben wie nach Aufnahme des Nitrats. An Vögeln und Fröschen wird Glykosurie nicht beobachtet. Für die Auffassung des Vergiftungsbildes sind zwei Erscheinungen von Wichtigkeit: einmal bewirken Uransalze Erweiterung der peripheren Gefäſse, andererseits sollen sie auch in beträchtlicher Verd. die O-Abgabe des Oxyhämoglobins hemmen. Vf. überträgt diese mit Blutmischungen auſserhalb des Organismus gemachten Beobachtungen auch auf das lebende Tier und findet in der Störung der inneren Atmung den Grund für die Ausscheidung des normal der Verbrennung anheimfallenden Zuckers. (Cm. 1891. 44. 17/1. Dorpat. Pharmakol. Inst. von KOBERT.) SACHSSE.

J. Neuberger, *Über die Wirkungen des krystallisierten Podophyllotoxins*. Das Alkaloid ist der wirksame Bestandteil des käuflichen Podophyllins. Die stärksten physiologischen Wirkungen ergaben sich mit demselben an Katzen, Hunden, Hühnern und Tauben; Kaninchen sind zu den Verss. mit Podophyllotoxin ungeeignet. Bei Katzen rufen 0,001—0,005 g der Base, subkutan oder per os gereicht, nach 2—4 Stdn. heftiges Erbrechen, ferner sich oft wiederholende dünnflüssig-schleimige Stuhlentleerungen hervor. Die Tiere gehen unter Krämpfen zu Grunde. Bei Hunden beträgt die tödliche Dosis 0,01 bis 0,03 g. Vf. schildert die anatom.-patholog. Befunde bei den sezierten Tieren, aus denen er schlieſst, daſs das Podophyllotoxin ein Körper ist, der vorwiegend lokal nach Analogie der scharfen Stoffe wirkt, u. die Veränderungen im Darmkanal nach subkutaner Einverleibung, sowie die in den Nieren, sind als eliminative Wirkungen aufzufassen. (APth. **28**. 32; Cm. **29**. 60—61. Leipzig. Pharmakol. Inst.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

Hermann Kunz, *Über Natriummonosulfid als Ersatz für Schwefelwasserstoffwasser*. In Fällen, wo die Ggw. von Na, bezw. Spuren S ohne Belang ist, wie z. B. beim Nachweis metallischer Verunreinigungen in pharmazeutischen Präparaten, möchte Vf. Na_2S als Ersatz des wenig haltbaren u. gesundheitsschädlichen H_2S-W. empfehlen. Na_2S ist leicht darzustellen, unbeschränkt haltbar, enthält viel H_2S und ist dabei völlig geruchlos. Man stellt entweder eine 50%ige wss. Lsg. des reinen kryst. Salzes, $Na_2S + 9H_2O$ (1 ccm Lsg. = 42,93 ccm H_2S), dar, oder man bereitet Na_2S aus NaOH und H_2S wie folgt: 16,0 g NaOH werden in wenig W. gel.; nach dem Erkalten der Lsg. füllt man auf 100 ccm auf u. sättigt 50 ccm der NaOH-Lsg. mit reinem H_2S; die entstandene NaSH-Lsg. vermischt man zur Überführung in Na_2S mit 50 ccm obiger NaOH-Lsg. Die Lsg. setzt öfters nach einigen Tagen Spuren FeS ab, welche von dem H_2S bei der Darst. aus FeS mechanisch mit fortgeführt worden sind. Beim längeren Stehen wird die Na_2S-Lsg. gelb infolge der Bildung von Polysulfid neben Thiosulfat und Carbonat; durch Schütteln mit Cu-Pulver wird die

Lsg. jedoch leicht regeneriert. — Na_2S ist auch in A. l. Bei Anwendung säuert man eine entsprechende wss. oder alkoh. Na_2S-Lsg. mit Essigsäure an. Von verd. Mineralsäuren wird Na_2S-Lsg. ohne S-Abscheidung zers. (PCH. **32.** 42—45. Lausanne. Pharm. Inst. Univ.) Hefelm.

Johann Oser, *Über Elementaranalyse auf elektrothermischem Wege.* Die Berechnung der Verbrennungswärme einer Kohle aus der Elementarzusammensetzung ist unsicher; auch die zur direkten kalorimetrischen Bestimmung derselben verwendeten Apparate liefern wegen der mehr oder weniger unvollständigen Verbrennung nur dann halbwegs verläfsliche Resultate, wenn die Verbrennungsgase aufgesammelt, gemessen, bestimmt u. in Rechnung gezogen werden. Eine vollständige Verbrennung erzielten Frankland, später Stohmann mit gebundenem Sauerstoff, z. B. chlorsaurem Kali. Dasselbe Resultat, d. h. vollständige Verbrennung und gleichzeitige kalorimetrische Messung, liefse sich mittels Elektrizität durch Umwandlung in Wärme erreichen, wobei als Aufgaben zu lösen sind: 1. Durchführung der Elementaranalyse auf elektrothermischem Wege. 2. Kalorimetrische Bestimmung der bei der Verbrennung entwickelten Gesamtwärme unter gleichzeitiger Messung der von aufsen mittels Elektrizität zugeführten Wärme u. Bestimmung der Verbrennungswärme der Substanz aus der Differenz. Das Prinzip der Lösung der ersten Aufgabe besteht darin, dafs mittels isolierter Leitungen, welche durch Platindraht verbunden sind, die zur Zers. und Verbrennung der Substanz notwendige Wärme innerhalb der Verbrennungsröhre selbst entwickelt wird. Letztere ist eine gewöhnliche Kaliglasröhre (58 cm lang). Als Elektrizitätsquelle dienten acht Akkumulatoren von 130 Ampères Stunden Kapazität und 2 Volt elektromotorischer Kraft per Zelle während der Entladung. Die Verbrennungsröhre ist an beiden Seiten durch Kautschukstöpsel verschlossen, welche Durchbohrungen einerseits für die Gasentbindungsröhre und vier Kupferstäbe (3 mm dick, $12^1/_2$, resp. 14,7 cm lang), andererseits für die Sauerstoffzuleitungsröhre (aus Kupfer, 4,5 mm stark) und zwei Kupferstäbe besitzen. Auf die den Strom an jedem Ende der Röhre für sich zu- u. ableitenden Kupferstäbe folgen im Innern der Röhre Platinstäbe und auf diese Platinschlingen, bezw. eine Platinspirale in guter Verb. [mittels kupferner Schraubenhülse, resp. Umwickelung der 1 mm dicken Drähte (Schlingen oder Spirale) um die abgeglätteten Stabenden]. An der Stelle, wo sich in den gewöhnlichen Verbrennungsröhren die Kupferoxydschicht befindet, ist in die Röhre ein Porzellanzylinder (18,5 cm lang, 1,7 cm dick) eingeschoben, welcher vier Kanäle hat. Durch zwei Kanäle (4 mm weit) gehen Platinstäbe (24,5 cm lang, 2,5 mm dick), welche zu der Platinspirale führen, durch die beiden anderen Kanäle eine Platinschlinge (40 cm lang, 1 mm dick). Der Raum zwischen dem Porzellanzylinder u. der Glasröhre und der zwischen den Platinstäben und den Kanalwänden ist mittels Kupferoxydmehl u. platiniertem Asbest gasdicht verschlossen, so dafs die Gase nur durch die von der Schlinge durchzogenen Kanäle streichen können. Letztere sind mit körnigem Kupferoxyd ausgefüllt, u. ist so beim Glühen der Schlinge die vollständige Verbrennung der Gase gesichert. Auf den Porzellanzylinder folgt nach rückwärts in Verb. mit den Platinstäben eine in sich zurücklaufende Platindoppelspirale (7,5 cm lang, 13 mm Durchmesser), welche das Porzellanschiffchen aufnimmt. Über die Spirale wird behufs öfterer Benutzung der Verbrennungsröhre eine Glasröhre geschoben. Auf die Spirale folgt nach rückwärts ein zweiter Porzellanzylinder (8,2 cm lang) mit, wie schon oben erwähnt, einem Kanal für die kupferne Sauerstoffzuleitungsröhre und zwei Kanälen für eine von rückwärts kommende Platinschlinge. Letztere ist ebenfalls mit körnigem Kupferoxyd behufs Verbrennung zurückstreichender Gase umgeben, sonst ist wie bei der ersten Röhre gasdichter Verschlufs hergestellt. Zwischen dem Porzellanzylinder u. dem die Röhre abschliefsenden durchbohrten Kautschukstöpsel ist an der Kupferröhre eine Öffnung zum teilweisen Austritt von Sauerstoff angebracht, welch' letzterer dann seinen Weg

durch das gekörnte Kupferoxyd an der Platinschlinge vorbei findet. Letztere führt zu zwei Platinstäben u. diese zu Kupferstäben in derselben Weise, wie am anderen Teile der Röhre. Die beiden Kupferstäbe gehen neben der Kupferröhre durch den Kautschukstöpfel u. stehen mit zwei Akkumulatoren in Verb. — Soll eine Substanz in dem Schiffchen verbrannt werden, so wird zunächst die Röhre durch Verb. sämtlicher Drähte mit den Akkumulatoren ausgeglüht (20 Minuten), dann erkalten gelassen (ca. 30 Minuten), die Absorptionsapparate vorgelegt, das Schiffchen mit der Substanz in die Spirale eingeführt, der hintere Porzellanzylinder eingeschoben, verschlossen, Sauerstoff zugeleitet, dann ein Strom durch die vordere Schlinge u. hierauf durch die hintere Schlinge bis zum starken Glühen geleitet. Es beginnt hiermit die teilweise Zers. u. Verbrennung der Substanz, welche schliefslich dadurch vollendet wird, dafs man den Strom von einem Akkumulator durch die Platinspirale gehen läfst. Die Resultate sind so gut, wie bei den gewöhnlichen Verbrennungsmethoden. Erwähnt sei noch, dafs die aus der Röhre herausragenden Enden der Kupferstäbe in geeigneter Weise zum Schutze der Kautschukstöpsel mit W. gekühlt werden müssen. Das sich infolge des Abkühlens in der Röhre kondensierende W. wird am Schlusse der Verbrennung dadurch in das Chlorcalciumrohr getrieben, dafs einerseits der Kühlapparat mit heifsem W. gespeist u. andererseits die Röhre vorsichtig mit einer kleinen Flamme erhitzt wird. Zum Schutze der Verbrennungsröhre gegen kalte Luftströmungen u. gegen Belästigung des Experimentators durch Hitze ist die Röhre noch von einer weiten Glasröhre (40 cm lang, 5,5 cm weit) umgeben. — Eine Abbildung des Verbrennungsapparates in natürlicher Gröfse ist beigegeben. (MCh. **11.** 486—500. 30/12. [9/10.] 90. Wien.) WACHTER.

Vincent Edwards, *Notizen über die Kjeldahl'sche Methode.* Der Vf. empfiehlt für die Stickstoffbestimmung die KJELDAHL'sche Methode in einer von ihm früher gegebenen Ausführungsart als die bequemste auch für Fabrikchemiker, denen kein Gas zu Gebote steht, und giebt an, wie man sich namentlich bei der Dest. mit einfachen Mitteln und ohne teuere Apparate behelfen kann (vgl. ChN. **59.** Nr. 1525). (ChN. **63.** 14—15.) BODLÄNDER.

Ed. Wagner, *Über die Bestimmung des Albuminoidstickstoffes im Wasser.* Da die Methode von WANKLYN u. CHAPMAN u. SMITH nicht sämtliche stickstoffhaltigen Verbb. angiebt, welche im W. sich vorzufinden pflegen, benutzt Vf. das KJELDAHL'sche Verfahren. Er führt zunächst durch Kupfer-Zinkpole auf elektrolytischem Wege etwa vorhandene Salpetersäure u. Nitrite in Ammoniak über, dampft dann die Fl., welche mit Schwefelsäure angesäuert ist, bis auf 5 ccm ein u. behandelt den Rückstand mit einem Gemisch von rauchender und konz. H_2SO_4 (4 : 6) u. Kupferoxyd, macht nach vollendeter Rk. die Fl. mit einer Lsg. von Natronlauge u. Seignettesalz (300 g NaHO und 350 g des letzteren) alkalisch, destilliert das Ammoniak ab u. titriert (vgl. PROSKAUER u. ZÜLZER, **90.** I. 142). Wenn man das Ammoniak u. Albuminoidammoniak bestimmt, empfiehlt sich eine vorhergehende Konzentration des W. bei Ggw. von etwas verd. Schwefelsäure. (JPCh. [5.] **23.** 5—7.) PROSKAUER.

O. Förster, *Zur Bestimmung des Nitratstickstoffs.* SÜLLWALD hatte die Methode Vfs. (**89.** I. 453) einerseits lobend anerkannt (**91.** I. 162), andererseits bei Chilisalpetern und Mischungen als hinter der Hildesheimer Methode (**91.** I. 162) zurückbleibend bezeichnet (**91.** I. 240). Vf. erinnert daran, dafs er in seiner Vorschrift anhaltendes Schütteln der Mischung empfohlen habe, u. dafs die Methode bei 15 Minuten langem Schütteln mittels Schüttelmaschine stets zutreffende Resultate liefere. Die von SÜLLWALD bestrittene Behauptung Vfs., dafs N-Verluste bei Anwendung von Phenolsulfonsäure in Ggw. von Chloriden auftreten, hält Vf. in vollem Umfange aufrecht. (ChZ. **15.** 77.) HEFELMANN.

A. F. Holleman, *Bestimmung des Salpeterstickstoffs.* Vf. erhielt nach dem Verfahren von THEODOR F. SCHMITT (**90.** II. 854) bei reinem KNO_3, nach Korrektion

für den blinden Vers. (1,5 ccm $^1/_{10}$ Normalsäure) 13,48, 13,27, 13,10, 13,58% N, statt 13,86% N, u. fordert SCHMITT auf, nähere Angaben über seine expeditive Methode zu veröffentlichen. (ChZ. **15**. 77. Groningen. Landw. Vers.-Stat.) HEFELMANN.

O. Güssefeld, *Schüttelmaschine für die Analyse der Superphosphate.* Die Maschine ist für Hand- u. Motorbetrieb eingerichtet und besteht im wesentlichen aus folgenden Stücken. In einem Gestell, Fuſsplatte mit zwei oder mehreren Ständern, ist eine Kurbelwelle gelagert, von welcher aus mittels Stangen, die zur Aufnahme der Flaschen bestimmten sich auf einer festgelagerten Axe bewegenden Schwingen in schüttelnde Bewegung gebracht werden. Der Antrieb erfolgt mittels Schnurscheibe von einem Motor aus, für Handbetrieb wird die Kraft übertragen von einem auf der Axe lose sich drehenden Handrad, das auch als Schnurscheibe ausgebildet ist. Die Flaschen werden durch Federn etc. gehalten. — Ingenieur H. HOLZAPFEL, Hamburg, liefert den Apparat. (ZAng. 1891. 43—44. Hamburg. EMIL GÜSSEFELD's Fabrik.) HEFELMANN.

F. Regelsberger, *Zur Aluminiumbestimmung im Handelsaluminium.* Vf. verbessert seine jüngst (**91**. I. 382) gemachten Angaben über die genaue Bestimmung des Al dahin, daſs der erhaltene und gewogene Al_2O_3-Nd. zur Bestimmung der mit gefällten SiO_2 mit $KHSO_4$ geschmolzen werden muſs. — Da nicht alle SiO_2 durch NH_4-Salze gefällt wird, so würde die Bestimmung der Gesamt-SiO_2 in einer besonderen Portion und Abzug derselben vom Al_2O_3-Nd. eine zu niedrige Zahl für Al ergeben. (ZAng. 1891. 52.) HEFELMANN.

Hermann Warnecke, *Die Bestimmung des Gehaltes an metallischem Eisen im Ferrum reductum nach Pharm. Germ.* III. Das neue Arzneibuch fordert ein Präparat mit mindestens 90% Fe u. schreibt folgende Probe vor: 1 g Ferr. reduct. wird mit etwas mehr als 2,5 g $HgCl_2$ in 50 ccm der Lsg. (1 + 19) 1 Stde. lang im Wasserbade unter häufigem Umschwenken ohne Ausschluſs der Luft erwärmt, die Fl. nach dem Erkalten mit W. auf 100 ccm verd. und filtriert. 10 ccm Filtrat werden nach Zusatz verd. H_2SO_4 durch $KMnO_4$-Lsg. oxydiert und mit 1 g KJ digeriert. Zur Bindung des ausgeschiedenen J sollen mindestens 16,0 ccm $^1/_{10}$ Normal-$Na_2S_2O_3$-Lsg. verbraucht werden. An der Hand der Gleichung: $\underset{56}{Fe} + \underset{271}{HgCl_2} = FeCl_2 + Hg$ weist nun Vf. nach, daſs 2,5 g HCl_2 nur 0,516 g Fe in $FeCl_2$ überzuführen vermögen, u. daſs thatsächlich nach obiger Vorschrift nur 9,2 ccm $Na_2S_2O_3$-Lsg. verbraucht und 51,6% Fe gefunden werden. Auch auf die Verluste, welche beim Erwärmen des $FeCl_2$ bei Ggw. von Luft durch Oxydation entstehen müssen, macht Vf. aufmerksam und gelangt zu folgender Prüfungsvorschrift: 1 g Ferr. reduct. werde mit 5 g zerriebenen $HgCl_2$ u. 50 ccm W. unter Ausschluſs der Luft (BUNSEN'sches Ventil) im Wasserbade unter häufigem Umschwenken erwärmt etc. Die Probe der Pharm. Germ. II, welche 2,5 g $HgCl_2$ auf 0,3 g Ferr. reduct. anwendete, war korrekt bis auf das Auslassen der verd. H_2SO_4 zur Oxydation mittels $KMnO_4$. Nach dem Vorschlage K. THÜMMEL's würde Vf. eine stärkere, $^1/_{10}$ normale, $KMnO_4$-Lsg. empfehlen. (PZtg. **36**. 22—23. Hannover.) HEFELMANN.

Arthur W. Warwick, *Über die Cyankaliumprobe von Bleierzen.* An reinem Bleiglanz, einem mit kieseliger Gangart, einem Kupferkies enthaltenden Bleiglanz u. Cerussit wurden vergleichende Proben mit dem Cyankaliumverfahren und den anderen üblichen trockenen Proben, namentlich der unter Anwendung des schwarzen Flusses ausgeführten, gemacht, um die Genauigkeit der Cyankaliumprobe zu ermitteln. Es ergab sich, daſs dieselbe bei sorgfältiger Ausführung bei reichen Erzen ebenso glaubwürdige Resultate giebt, wie die besten anderen Methoden. Es muſs aber darauf geachtet werden, daſs die Temperatur nicht zu hoch steigt, daſs die Erhitzungszeit 20 Minuten nicht überschreitet, und namentlich, daſs nicht zu wenig

Cyankalium angewandt wird. An Stelle des reinen Cyankaliums kann man ohne Fehler auch käufliches gebrauchen, wenn der Mindergehalt desselben an Cyankalium durch Verwendung gröfserer Mengen zum Mischen u. zum Füttern des Tiegels ausgeglichen wird. (ChN. **63**. 30—32. Battersea.) BODLÄNDER.

Fessenden, *Volumetrische Kupferproben.* 1. Wenn man bei der PARKES'schen Kupferprobe die salpetersaure Lsg. mit einem Überschusse von NH_3 versetzt, so braucht man je nach der Menge des NH_3 mehr oder minder grofse Mengen Cyankalium bis zur Entfärbung; auch die Ggw. von Ammonsalzen übt einen störenden Einflufs auf die Rk. Am besten verfährt man, die salpetersaure Lsg. mit NH_3 oder mit Natriumcarbonat nur eben zu neutralisieren; man erhält dann konstante Zahlen, und die Endrk. tritt schärfer u. schneller ein als bei Anwendung ammoniakalischer Lsg. — 2. Zur Ausführung der Zinnchlorürprobe von ELARD und LEBEAU versetzt man die konz. Kupferlösung mit konz. HBr, wodurch sie eine intensiv violette Farbe annimmt, und titriert mit einer Lsg. von Zinnbromür oder -chlorür in konz. HBr. Bei Luftzutritt erscheint die violette Färbung wieder. (EM. **49**. Nr. 22. 1890; BHZ. **50**. 27—28.) BODLÄNDER.

H. Bornträger, *Eine merkwürdige Eigenschaft des Sublimats, sowie der Nachweis desselben.* (Originalmitteilung.) Nachdem ich bereits früher[1] angedeutet habe, dafs die Salicylsäure im stande sei, die chemischen Umsetzungen auf gewisse Zeit hinaus zu verhindern, bin ich nunmehr heute in der Lage, Ähnliches vom Sublimat zu sagen.

Ich habe Versuche ausgeführt, Eisen mit und ohne Sublimatzusatz aufzulösen, u. teile im Folgenden die Resultate der Einfachheit halber in Form eines Schemas mit:

A. Behandelt mit:	Eisenfeile allein.	Eisenfeile + Spur Sublimat.
1. Konz. Salzsäure.	Starke Wasserstoffentwickelung nebst braunroter Eisenchloridlsg.	Langsame Gasentwickelung nebst farbloser Lsg. Die Lösung bleibt monatelang farblos; nur der Rand des Gefäfses wird schwach rotbraun.
2. Salpetersäure.	Starke Entwickelung von salpetriger und untersalpetersaure, braunrote Lsg.	Keine Gasentwickelung, langsames Lösen, farblose Lösung.
B. Verhalten dieser Lösungen gegen Reagenzien:		
1. Ferrocyankalium.	Blaue Fällung.	Blaue Fällung.
2. Ferridcyankalium.	Blaue Fällung.	Dunkelgrüne Fällung (wie die Fällung des Sublimats mit Ferridcyankalium aussieht).
3. Ammoniakflüssigkeit.	Fällt rotbraun.	Fällt schwarzbraun.

Aus diesen Reaktionen erhellt, dafs der Zusatz von Sublimat die chemische Einw. total ändert, obgleich derselbe nur in Spuren vorhanden ist. Die Lösungen bleiben farblos, es entsteht keine Untersalpetersäure etc. Es scheint fast, als wenn das Sublimat auch gegen Chemikalien antiseptisch wirkt. Ob diese Reaktionen ein Hinweis dafür sind, dafs die Bakterien der Luft bei der chemischen Reaktion mitsprechen,

[1] Ztschr. f. analyt. Chemie **27**. Heft V. p. 641—42.

bleibt (? Red.) dahin gestellt. Jedenfalls ermuntern mich die Ergebnisse zu weiteren Forschungen.

Zum Schluſs teile ich noch die besten Reaktionen mit, um Sublimat jederzeit auch in Spuren deutlich nachzuweisen.

Versetzt man eine sublimathaltige Flüssigkeit, sei es ein Wasser, ein Öl oder eine Seife mit:

1. Zinnchlorür und Salzsäure.	Sofort schwarzgraue Färbung.
2. Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium.	Sofort schwarze Färbung.
3. Jodkalium u. Essigsäure u. Äther unter Schütteln.	Sofort drei Schichten, oben die Ätherlösung, die eventuell das gelöste Fett enthält. Unten die essigsaure Lösung und in der Mitte eine schöne graue Zone von Quecksilber. Die Abgrenzung ist so scharf, daſs diese Methode im graduierten engen Rohre ausgeführt, annähernd quantitative Resultate liefert.

Hannover, im Januar 1891.

A. Rosenheim, *Zur quantitativen Bestimmung der Vanadinsäure in Vanadinwolframiaten.* Gegenüber einer irrigen Auffassung ROTHENBACH's (**90.** II. 902) präzisiert der Vf. seine Ansicht über die Reduktion der Wolframsäure nochmals dahin, daſs dieselbe nicht durch SO_2, sondern durch Vanadintetroxyd erfolge. Das letztere ist ein starkes Reduktionsmittel, und die auf Zusatz desselben zu Wolframsäurelsgg. eintretende violette Färbung rührt von einer Reduktion der Wolframsäure, nicht aber von der Bildung einer Phosphorsäure, Wolframsäure und Vanadintetroxyd enthaltenden Verb. her. Daſs dies der Fall ist, geht daraus hervor, daſs die Intensität der Färbung lediglich von der Menge der Wolframsäure, nicht aber von der Menge des Vanadyls abhängig ist. Für die Titration der Vanadinsäure durch Permanganat ist es gleichgiltig, ob dadurch Vanadintetroxyd direkt oder eine niedere Oxydationsstufe des Wolframs, welche durch Oxydation jenes entstanden wäre, oxydiert wird; aber die Violettfärbung läſst die Endrk. nicht scharf erkennen, und deshalb ist die von FRIEDHEIM angegebene direkte Trennungsmethode der Titration vorzuziehen. (B. **23.** 3208—10. Berlin. 10/11. 90.) BODLÄNDER.

G. L. Spencer, *Eine verbesserte Methode zur Bestimmung des Theïns im Thee.* Man kocht 3 g Thee in einem 300 ccm-Kolben mit W. eine halbe Stunde lang, läſst abkühlen und giebt Bleiessig im geringen Überschusse zu (etwa 0,3 ccm konz. Lsg. für 1 g Thee), füllt bis zur Marke auf, schüttelt u. filtriert 100 ccm in ein Kölbchen mit zwei Marken bei 100 und 110 ccm. Man leitet H_2S zur Entfernung des überschüssigen Bleis ein, spült mit 10 ccm W. die Einleitungsröhre ab, filtriert u. bringt 55 ccm des Filtrates, entsprechend 0,5 g Thee, in einen Scheidetrichter, wo man sie siebenmal mit Chlf. ausschüttelt. Der Extrakt wird eingedampft u. der Rückstand nicht über 79° getrocknet. Auswaschen der Ndd. ist bei dieser Methode, die schnell durchzuführen und genau sein soll, vermieden; das Volum der Ndd. wird vernachlässigt. (JACh. **4.** Teil 4; ChN. **63.** 18—19.) BODLÄNDER.

Walter Maxwell, *Über die Methoden zur Bestimmung der Fettkörper in Vegetabilien.* Wurden Baumwollsamen mit Ä. im KNORR'schen Apparat extrahiert, so betrug die Menge des Extraktes von 4 g nach $8^1/_2$ Stdn. 37,39%, nach 10 Stdn. 37,87%, nach 15 Stdn. 38,38%. Es findet also eine Zunahme des Extraktes mit der Dauer der Extraktion statt; dieselbe ist aber gering, und es bleibt unentschieden, ob diese Zunahme auch einer Zunahme an extrahiertem Fett u. nicht an Farbstoffen etc.

entspricht. Zur Bestimmung des Lecithins im Extrakt wurde derselbe mit Alkalisalzen verascht und die Phosphorsäure in der Asche bestimmt; das Lecithin ergab sich dann durch Multiplikation mit dem HOPPE-SEYLER'schen Faktor. Der Ätherextrakt von Baumwollsamen betrug bei 15-stündiger Extraktion 38,46% u. 98,84%, davon waren Glyceride etc., 1,16% Lecithin. Wurden aber die mit Ä. erschöpften Samen darauf mit A. extrahiert, der A. abgedampft, der Rückstand mit Ä. aufgenommen u. die äth. Lsg. eingedampft, so ergab sich eine neue Menge Extrakt von 2,3%, wovon 16,6% Lecithin waren. Die Samen enthielten also, nur mit Ä. extrahiert 38,46% Extrakt, wovon 1,16% Lecithin waren, mit Ä. u. A. extrahiert 40,76%, mit 2,30% Lecithin. Bei Vegetabilien von gröfserem Lecithingehalte, wie bei Leguminosen, würde die unvollkommene Extraktion des Lecithins durch Ä. allein für den Fettgehalt zu vielmehr irrtümlichen Zahlen führen. (JACh. **4**. Teil 4; ChN. **63**. 19—20.) BODLÄNDER.

W. Maxwell, *Über die Methoden zur Bestimmung der Fettkörper in Vegetabilien.* (AmCh. **13**. 13—16; Chem. Lab. of the Dep. of Agric. — Siehe vorst. Referat.) BODLÄNDER.

P. Vieth, *Zusammensetzung der Butter.* Vf. teilt die Resultate seiner Unters. von 267 Butterproben mit, die, von verschiedener Herkunft, dem Londoner Markt entnommen wurden. Die Mitteilung enthält Angaben über die Grenzen, zwischen denen der Fett-, Wasser- und Salzgehalt der verschiedenen Buttersorten schwankte. (Anl. **16**. 1—5. Januar.) SACHSSE.

Ferdinand Jean, *Beobachtungen über den Gebrauch des Oleorefraktometers* (vgl. **89**. II. 1071; **90**. I. 948). Das zur Prüfung zu verwendende Butterfett darf nicht mit Ä. extrahiert werden, da es, selbst nach dem Trocknen bei 110°, noch Spuren Ä. zurückhält, welche die Abweichung erhöhen. Man schm. daher die Butter in einem Porzellantiegel, versetzt zur Entziehung des W. u. Kaseïns mit gepulvertem, geschmolzenem $CaCl_2$ u. filtriert das Butterfett durch ein Wattefilter ab. Das Butterfett wird auf 60—70° erwärmt, in das Prisma des Apparates gefüllt u. die Ablenkung notiert, wenn die Temperatur auf 45° gesunken ist. Reines Butterfett zeigt unter diesen Umständen 30°, Margarine aus Nierenfett 17°, Margarine Mège Mouriés 14—15°, „Beurrine" 10° Ablenkung. Butter mit 10% Margarine aus Nierenfett zeigte 28°, mit 20% 26°, mit 30% 25° u. mit 50% 23°. Reine Margarine liefert die Ablenkung 16°, solche aus Pferdefett, Schweinefett und mit Zusätzen pflanzlicher Öle ergeben dagegen gröfsere Ablenkungen; vgl. die folgende Tabelle:

Mischungen von Schweinefett mit Baumwollsamenöl und Margarine aus Baumwollsamenöl

Abweichung des reinen Schweinefettes = 12,5°			
Abweichung des Baumwollsamenöles + 20°		Abweichung der Margarine aus Baumwollsamenöl + 25°	
Schweinefett + 5% Baumwolls.-Öl	10°	Schweinef. + 5% Marg. aus Baumwolls.-Öl	11°
„ + 10 „ „	8°	„ + 10 „ „ „ „	7°
„ + 15 „ „	6°	„ + 20 „ „ „ „	4°
„ + 20 „ „	5°	„ + 30 „ „ „ „	3°
„ + 30 „ „	4°	„ + 40 „ „ „ „	2°
„ + 40 „ „	0°	„ + 50 „ „ „ „	1°
„ + 50 „ „	3°		

(RFa. **4**. 99—100.) HEFELMANN.

J. H. Vogel, *Beiträge zur Analyse des Zuckers und Tannins im Weine.* Bei Veröffentlichung der Analysen portugiesischer Weine im Jahre 1889 (**89**. II. 109)

hatte Vf. schon auf einige Eigentümlichkeiten der betr. Weine hingewiesen, welche in mancher Hinsicht einige Änderungen der in Deutschland üblichen analytischen Methoden der 1884 er Weinkommission verlangten. Die für die Bestimmung des Zuckers u. des Tannins in portugiesischen Weinen abgeschlossenen kritischen Unterss. dürfen für die Analyse der Weine überhaupt ein allgemeines Interesse beanspruchen. — 1. *Bestimmung des Zuckers.* Zunächst wurde ermittelt, welchen Einfluſs der Gerbstoff und seine Verwandten, sowie der Farbstoff, und zwar jeder für sich allein, auf die gewichtsanalytische Zuckerbestimmung mit FEHLING'scher Lsg. ausübten. Es ergab sich, daſs 25 ccm 1‰-iger Tanninlsg. so viel Cu ausfällen, wie 0,91‰ Zucker entspricht, u. daſs der Farbstoff, bei mehr oder weniger unvollständiger Entfernung Fehler bis zu 3‰ und mehr bei der Zuckerbestimmung verursachen kann. Tannin u. Farbstoff wurden durch Digestion mit geeigneten Mengen Tierkohle von letzterer absorbiert. Genaue Verss. über das Absorptionsvermögen derselben für Tannin und Farbstoff lehrten, daſs bei Digestion von 200 ccm Wein mit 50 g Tierkohle während 15 Minuten in der Mehrzahl der Fälle eine vollständige Entfärbung nicht eintrat, wohl aber bei Anwendung von 100 g Tierkohle vollständig farblose und tanninfreie Filtrate erhalten wurden. Eine Proportionalität zwischen den Mengen nötiger Tierkohle und den Graden des SALLERON'schen Vinokolorimeters war nicht zu konstatieren. Darauf unters. Vf. den störenden Einfluſs groſser Mengen von Tierkohle auf die Bestimmung des Zuckers in reinen Dextroselsgg. (5,38- u. 2,520‰-ig.) u. erhielt dabei folgende Resultate bei ¼-stdg. Digestion:

Angewandte Menge Tierkohle g	Absorbierte Menge Zucker in ‰	
	5,35‰-ig. Lsg.	2,52‰-ig. Lsg.
50	0,300	0,254
100	0,526	0,416
120	0,616	0,490

Die absorbierten Zuckermengen sind mithin unter normalen Verhältnissen keine groſsen. Bei längerer Digestion mit 50 g Kohle betrug bei beiden Lsgg. die absorbierte Zuckermenge ca. 0,3 ‰. Es ergiebt sich aus den Versuchen, daſs 50 g Tierkohle für gewöhnlich genügen, selbst die stärkst gefärbten portugiesischen Rotweine bei ¼-stdg. oder längerer Einw. bei Anwendung von 200 ccm zu entfärben, u. daſs der durch die Kohle verursachte Fehler bei Weinen bis 5‰ Zucker (im Liter) höchstens einen Fehler bis zu 0,3‰ bedingt. — Zu den Weiſsweinen übergehend, bemerkt Vf., daſs eine Vernachlässigung des Tannins und des Farbstoffes bei der Zuckerbestimmung, namentlich bei stark gefärbten portugiesischen Weiſsweinen, zu hohe Resultate giebt, daſs zur Entfernung dieser störenden Einflüsse jedoch ¼-stdg. Digestion mit 25 g Tierkohle auf 200 ccm ausreichend ist. — Die praktischen Ergebnisse seiner Verss. für die Weinanalyse faſst Vf. in folgende Vorschriften zusammen:

Vor der Ausführung der Zuckerbestimmung in Weiſsweinen, wie in Rotweinen, ist eine vorhergehende Entfernung von Farbstoff u. etwa vorhandenem Tannin notwendig. Für 200 ccm Weiſswein genügen 25 g gereinigter, pulverisierter Tierkohle, für 200 ccm Rotwein 50 g solcher Kohle bei ¼-stdg. Digestion. Nur bei abnorm tiefgefärbten Rotweinen ist die Einw.-Dauer der Kohle zu verlängern. Die Absorption des Zuckers beträgt höchstens 0,3‰ (im Liter).

Schlieſslich hebt Vf. noch die Vorzüge der Tierkohle gegenüber dem Bleiessig als Reinigungsmittel hervor, welch' letzterer im günstigsten Falle ein Plus von 0,21‰ Zucker verursacht, selbst wenn man bei der Filtration des Pb-Nd. besonders präparierte Filter benutzt, welche kein $PbCO_3$ durchlassen. Bei Weinen mit mehr

als $5^0/_{00}$ Zucker im Liter — bei denen man auch mit Bleiessig arbeiten kann — verd. Vf. mit W. bis auf $5^0/_{00}$ Zucker u. verfährt, wie oben beschrieben. (Schlufs folgt.) (ZAng. 1891. 44—50. Coimbra. Agr.-chem. Lab.) HEFELMANN.

F. G. Wiechmann, *Quantitative Bestimmung von Saccharose, Invertzucker und Dextrose oder Lävulose.* Vf. kritisiert zunächst das von WINTER (**88**. 1316) für diesen Zweck angegebene Verfahren und kommt dabei zu dem Schlusse, dafs selbst, wenn dieses Verfahren hinreichend verläfslich wäre, was zu bezweifeln ist, es doch jedenfalls zu viel Zeit kosten würde. Ein Vorschlag zur Bestimmung des genannten Zuckers, der von TOLLENS in seinem Handbuche der Kohlehydrate angeführt wird, beruht auf der Zerstörung der Lävulose durch HCl nach SIEBENS Angaben, so dafs man, nachdem man die Summe der reduzierenden Zucker bestimmt hat, dann aus der Differenz der Resultate vor u. nach Anwendung der HCl die Lävulose berechnen kann. Vf. giebt ausführliche Vorschriften zur Ausführung dieses Verfahrens, sowie zur Berechnung der erhaltenen Resultate auf die verschiedenen Zucker. (Anl. **16**. 15—19. Januar.) SACHSSE.

F. Herles, *Bemerkungen zur Bestimmung des Zuckergehaltes frischer Rübenschnitte mittels der heifsen Wasserdigestion.* (ZRüb. 1891. 30—33. — C. **91**. I. 288.) ARENDT.

Ferdinand Jean, *Bestimmung des Glycerins, der astringierenden u. färbenden Stoffe im Weine.* — 1. *Glycerin.* Verdampfen von 250 ccm auf 100 ccm, Umrühren mit frisch gefälltem $Pb(OH)_2$ u. Alkalisieren mit Barytwasser. Filtrieren, Auswaschen, Neutralisieren des Filtrates mit verd. H_2SO_4. Konzentrieren in Pt- oder Porzellanschale bis auf 50 ccm u. Zusetzen von 5 g $Pb(OH)_2$, 10 g Sand u. 20 g $BaSO_4$. Verdampfen und Trocknen bei 100° unter Umrühren mit dem Glasstabe. Pulverisieren der getrockneten M. u. Ausziehen mit einem Gemisch von 1 Tl. A. (36°) u. 1 Tl. Ä. (62°), Dekantieren des Extraktes u. Auffüllen auf 60 ccm. Einengen von 30 ccm des Extraktes in einer flachen Schale aus böhmischem Glase bei niederer Temperatur, Zusetzen von genau 20 g getrockneter und gepulverter Bleiglätte u. Verdampfen im Wasserbade u. Trocknen bei 100—105° bis zur Konstanz. Das Plus über 20 g giebt das Rohglycerin an. — Andererseits ist der Rest des A.-Ä.-Extraktes in einer flachen Schale aus böhmischem Glase (mit 6 cm Durchmesser) zu verdampfen und bei 160—170° bis zur Konstanz zu trocknen. — Durch Abziehen des Rückstandes vom oben erhaltenen Rohglycerin erfährt man den wahren Gehalt an Glycerin.

2. *Önotannin.* Einengen von 250 ccm Wein auf 100 ccm, Versetzen und Umrühren mit überschüssigem, frisch gefälltem AsS_3, Filtrieren und Auswaschen. Einengen auf 50 ccm, Zusetzen von 10 g SiO_2, 20 g $BaSO_4$ und Trocknen bei 100°; Pulverisieren der trockenen M., Ausziehen mit h. Ä, Verdunsten des äth. Extraktes u. Aufnehmen des Rückstandes mit wenig A. Ausziehen des Önotannins des alkoh. Extraktes mit genau 1 g Hautpulver während 1—4 Stdn., Filtrieren durch ein gewogenes Battistläppchen, Austrocknen bei 100° u. Wägen. — Die Gewichtszunahme, welche Hautpulver + Battist erfahren haben, ist als Önotannin zu berechnen.

3. *Önogallussäure.* Verdünnen des Filtrates vom Hautpulver-Nd. mit W. und Titrieren mit einer auf Gallussäure eingestellten J-Lsg. bei Ggw. von $NaHCO_3$, unter Anwendung von Stärkekleisterpapier als Indikator.

4. *Farbstoffe.* Abscheiden derselben mit As_2S_3 nach MONNET's Prinzip wie folgt: 250 ccm Wein, auf 100 ccm eingeengt, macht man schwach ammoniakalisch und schüttelt heftig mit gefälltem As_2S_3, filtriert den Nd. ab u. wäscht aus. Das Filtrat säuert man mit Essigsäure an, welche den Nd. mit As_2S_3 durch NH_3 l. macht. Man filtriert u. wäscht aus. Das auf den beiden Filtern verbliebene As_2S_3 wird mit A. (36°), der mit Essigsäure angesäuert ist, auf dem Wasserbade digeriert, wodurch aller Farbstoff in den A. übergeht. Das bei 105° getrocknete alkoh. Extrakt repräsentiert den Farbstoff. (RFa. **4**. 102—3. Paris. Labor. d. Handelsbörse.) HEFELMANN.

J. Napier Spence, *Notiz über die Bestimmung der Gerbsäure und Gallussäure.* Neben verschiedenen anderen Rkk. hat der Vf. auch die von GUENEZ (**90.** I. 816) angegebene, zwischen Tannin, Brechweinstein u. Anilinfarbstoffen zur Bestimmung von Gallussäure und Gerbsäure anzuwenden gesucht, aber mit negativem Erfolge. (JSI. **9.** 1114. Glasgow and Scottish. Section Edinburgh. [2/12.* 90.].) BODLÄNDER.

Ed. Kokosinski, *Bestimmung des Gerbstoffes im Hopfen.* Die Methode, welche Vf. vorschlägt, gründet sich auf die Eigenschaft des Tannins, bei Ggw. kohlensaurer Alkalien Jod zu absorbieren, das dann durch unterschwefligsaures Natron titriert werden kann. 10 g ganzer Drollen werden gekocht u. das Volum auf 500 ccm gebracht. Da der Hopfen, wenn er der Haltbarkeit wegen geschwefelt wurde, schweflige Säure enthält, so giebt Vf. zum W., welches zur Bereitung des Absuds kalt angesetzt wird, wenige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd, welches die schweflige Säure in Schwefels. verwandelt, aber auf Jod keine Einw. äufsert. Der Absud wird vollständig filtriert. Die zur Bestimmung erforderlichen Reagenzien sind: 1. Eine normale Sodalsg. 2. Normalschwefelsäure. 3. $^1/_{50}$ normale Jodlsg. 4. $^4/_{50}$ normale Lsg. von unterschwefligsaurem Natron (9,920 g im Liter). 5. Eine Lsg. von reinem Tannin aus Galläpfeln, welche in 100 ccm 0,05 g Gerbstoff enthält. 6. Eine frisch bereitete Stärkelsg. Man nimmt nun drei Fläschchen, welche ungefähr 100 ccm Inhalt haben. In das erste giefst man 10 ccm W., in das zweite 10 ccm Lsg. der Galläpfelgerbsäure, in das dritte 10 ccm des Hopfenabsuds. Hierauf giebt man in die drei Fläschchen je 4 ccm der normalen Sodalsg. u. unmittelbar darauf 20 ccm der $^1/_{50}$ normalen Jodlsg. Wenn man aus dem zweiten u. dritten Fläschchen je einen Tropfen auf die nämliche Stelle eines Streifen von Kleisterpapier bringt, mufs eine stark violette Färbung entstehen. Wäre dies nicht der Fall, so müfste man in die drei Fläschchen so lange gleiche Mengen von Jod geben, bis dieses im Überschusse vorhanden ist. Das Jod läfst man 5 Min. lang einwirken u. giefst dann, um die Fl. zu neutralisieren u. das überschüssige Jod zu binden, zuerst 4 ccm Normalschwefelsäure und dann 10 ccm der $^4/_{50}$ normalen Lsg. von unterschwefligsaurem Natron in jedes Fläschchen. Unmittelbar darauf setzt man zu dem Inhalte eines jeden Fläschchens einige Tropfen Stärkelsg. u. sodann aus einer Bürette Jodlsg., u. zwar so viel zu jedem Fläschchen, bis Blaufärbung eintritt. Die verbrauchte Menge Jodlsg. wird notiert. Die Menge der Jodlsg. (E.), welche auf diese Weise in das erste Fläschchen mit destilliertem W. gegeben worden ist, giebt an, wieviel Jod durch die Soda, das Licht, die Stärke u. durch den Unterschied der ungleichen Stärke der beiden Lsgg. von Jod u. unterschwefligsaurem Natron gebunden wird. Die zum zweiten Fläschchen gegebene Menge der Jodlsg. (t) entspricht demjenigen Anteile, welcher für das erste Fläschchen erforderlich war u. demjenigen, welcher durch 0,005 g Galläpfelsäure aufgenommen wird. Wenn man daher von der Anzahl der zum zweiten Fläschchen gesetzten ccm Jodlsg. diejenigen des ersten abzieht, so erhält man die Menge der Jodlsg., welche durch 0,005 g Galläpfelsäure absorbirt wird. Demnach stellt $\frac{t-E}{5}$ die Menge Jodlsg. vor, welche von 1 mg Gerbsäure gebunden wird. Sobald dieser Wert gefunden ist, kann man rechnen, wie viele mg Tannin der Jodlsg. entsprechen, welche zum dritten Fläschchen, das den Hopfenabsud enthält, gegeben worden ist. Man hat von der Anzahl der ccm Jodlsg. (h), welche in das dritte Fläschchen gebracht worden ist, nur die Menge (E), welche für das erste Fläschchen nötig war, zu subtrahieren, um die Anzahl ccm (h—E) der von der Hopfengerbsäure gebundenen Jodlsg. zu erhalten. Wird diese Differenz durch $\frac{t-E}{5}$ dividiert, so erhält man die Anzahl mg Tannin, welche in 10 ccm Hopfenabsud enthalten sind. Bei dieser Methode vermeidet man die Fehler, welche infolge der Bindung von Jod durch Alkali oder durch Lichtwirkung entstehen. (ZBr. **13.** 571—74. 11/1.) SACHSSE.

Ferdinand Jean, *Analyse eines Gemenges von Wachs, Paraffin, Stearin und Stearinsäure.* 1. *Bestimmung der Stearinsäure.* Man kocht 3—4 g der Substanz mit 60 ccm A. von 96°, läfst unter Umschütteln erkalten u. titriert die alkoh. Lsg. mit $^1/_2$ normalem Alkali, wobei man Phenolphtaleïn als Indikator anwendet. Da das Wachs in k. A. sehr wenig löslich ist, braucht man auf die Acidität desselben keine Rücksicht zu nehmen, sondern berechnet die verbrauchten ccm auf Stearinsäure unter der Annahme, dafs 7,8 ccm $^1/_2$ normales Alkali = 1 g Stearinsäure des Handels. 2. *Bestimmung des Paraffins und der Myricinsäure.* Man bringt in das Gefäfs, welches die neutralisierte alkoh. Lsg. enthält, 3—4 ccm Natronlauge von 50%, verbindet den Ballon mit einem Rückflufskühler u. erhitzt eine Stunde lang, um zu verseifen. Hierauf destilliert man den A. ab u. bringt den Rückstand in eine Schale, wo man ihn mit trockener Kieselsäure u. kurzfaserigem Asbest mischt. Man trocknet bei 100°, pulverisiert u. erschöpft in der Wärme mit Chlf. oder PAe., welche das Paraffin u. die Myricinsäure vollständig auflösen. Zur Trennung des Myricylalkohols vom Paraffin hat Horn ein Verfahren vorgeschlagen, welches auf Anwendung von Essigsäure beruht, das aber dem Vf. keine brauchbaren Resultate gegeben hat. Man verfährt folgendermafsen: Das Chlf., welches das Wachs u. das Paraffin gelöst enthält, wird destilliert u. der Rückstand gewogen. Ein Teil desselben wird mit Essigsäureanhydrid behandelt, wobei das Paraffin unverändert bleibt, dessen Volum dann abgelesen werden kann. 3. *Bestimmung des Stearins* (Fettes.) Dieselbe erfolgt durch Bestimmung des darin enthaltenen Glycerins. (BPar. [3.] **5**. 3—5.) Sachsse.

John Watson, *Bestimmung des nutzbaren Natrons in der kaustischen Soda des Handels.* Der von Cross u. Bevan ausgesprochene Einwand gegen die Benutzung von Methylorange als Indikator bei thonerdehaltigem Ätznatron (**89**. II. 209) ist bei dem geringen Gehalt an Thonerde in der kaustischen Soda des Handels — 0,04% in dem Fabrikat der Newcastle Chemical Company — gegenstandslos, und der Vf. teilt die Ansicht Lunge's (**90**. II. 27 u. 851), dafs nur bei der Untersuchung des Bodensatzes Methylorange zu verwerfen sei; von diesem l. Vf. eine gewogene Menge in h. W., filtriert vom Unl. u. titriert mit Lackmus als Indikator. — Zur Bestimmung des nutzbaren oder l. Natrons im Sodarückstande ist es nicht nötig, 70 Minuten lang CO_2 einzuleiten, wie Lunge (**90**. II. 851) angiebt; es genügen bei Anwendung von 20 g für die Analyse 3—5 Minuten, wobei sich die klare Fl. erst durch Ausscheidung von $CaCO_3$ trübt, dann durch Bildung von Dicarbonat klärt u. endlich H_2S zu entbinden anfängt. Wenn letzteres der Fall ist, ist der Ätzkalk vollkommen in Carbonat oder Dicarbonat umgewandelt. Allerdings enthält das Filtrat der aufgekochten Fl. noch Kalk, aber dieser ist an SO_3 u. andere Säuren gebunden u. wird, wie Versuche ergaben, auch durch längeres Einleiten von CO_2 nicht ausgefällt. (JSI. **9**. 1107—8; Newcastle Section. [4/12.* 90.].) Bodländer.

Beschlüsse des Vereins schweizer *analytischer Chemiker über die Bestimmung der alkoholischen Verunreinigungen u. die Beurteilung des Rohsprits u. der Branntweine* (Schlufs). — *Berechnung des Fuselölgehaltes.* Fuselöl wird nach Stutzer's Vorschläge auf Amylalkohol berechnet, unter Benutzung der Sell'schen Tabelle. Da die Anforderungen von 0,2 Vol.-% alkoh. Verunreinigungen im Rohspiritus sich auf absol. A. beziehen, so sind die erhaltenen Zahlen auf solchen umzurechnen. — 3. *Beurteilung*: 1. Die nach den neuesten Einrichtungen der Technik hergestellten Sprite enthalten nur selten Mengen alkoh. Verunreinigungen, welche nach den bisherigen physiologischen Unters. wirklich schädlich wirken können. In weitaus den meisten Fällen von chronischem Alkoholismus ist einzig der Äthylalkohol als Ursache zu betrachten. — 2. Gröfsere Quantitäten höherer Alkohole (Fusel) müssen allerdings als toxisch bezeichnet werden, und daher erscheint die Feststellung einer Maximalgrenze des Gehaltes an alkoh. Verunreinigungen durchaus angezeigt. Im Interesse der

möglichst vollständigen Sicherstellung in hygienischer Beziehung u. auch unter Berücksichtigung des in der Praxis noch leicht Erreichbaren ist die laut Beschlufs des schweizer Bundesrates vom 15/7. 1887 aufgestellte Grenze (die sich nicht auf Qualitätsspirituosen wie Rum, Kognak, Kirschwasser etc. beziehen soll) von 0,2 Vol.-% tolerierter alkoh. Verunreinigungen (auf absol. A. berechnet) gerechtfertigt. (SchwW. **29**. 11—13.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

G. Lunge, *Über die Salpetrigsäurespannung der nitrosen Schwefelsäure.* Anknüpfend an die Arbeit SOREL's über diesen Gegenstand (**89**. II. 103—7, nach LUNGE's Referat) hat Vf. im Verein mit R. ZALOCIECKI u. L. MARCHLEWSKI eine Reihe quantitativer Verss. über die Zersetzungsspannung der Nitrose angestellt, u. zwar unter Variierung folgender Faktoren: der Konzentration der H_2SO_4, deren Gehalt an N_2O_3, der Temperatur u. der mit der Säure in Berührung kommenden Gasmenge. Vf. beschränkte sich im Gegensatz zu SOREL auf solche Grenzen, wie sie in der Praxis der H_2SO_4-Fabrikation vorkommen, u. wählte innerhalb derselben nur wenige Zwischenwerte aus; so wurde die Konzentration der Säuren nur zwischen D. 1,60—1,72 (54—60° Bé.), die Temperatur nur zwischen 50—90° variiert, die N_2O_3 je nach der Stärke abgeändert und die Gasmenge endlich in allen Fällen gleich gehalten. — Die Anordnung der Verss. war folgende: Ein Strom O- u. w.-freier CO_2 wurde in genau geregelter Menge (5 l pro 1 Stde.) durch ein Zehnkugelrohr (**90**. II. 851) geleitet, welches die zu unters. Nitrose enthielt. Dieses Rohr befand sich in einem als Wasserbad dienenden, langen Blechkasten, der zugleich zur Vorwärmung der CO_2 auf die Versuchstemperatur diente. Von da gelangte das Gas in ein zweites Zehnkugelrohr mit konz. H_2SO_4 zur Absorption der nitrosen Gase und dann noch durch ein drittes, mit angesäuerter $KMnO_4$-Lsg. gefülltes, ebensolches Rohr, in dem etwa vorhandenes NO zurückgehalten wurde. Zur Absorption des O der CO_2 dienten zwei MITSCHERLICH'sche Kugelröhren mit Cu_2Cl_2-Lsg., auf eine welche Waschflasche mit W. u. zwei solche mit konz. H_2SO_4 folgten. Zum Vorwärmen der CO_2 benutzte Vf. ein in dem Warmwasserkasten, welcher das Nitroserohr aufnahm, hin- und hergehendes Cu-Rohr, das, soweit es aus dem W. herausragte, mit Asbestpapier mehrfach umwickelt war. Zur Analyse wurde der Inhalt des N_2O_3-Absorptionsrohres später in ein 200 ccm-Kölbchen gegossen, mit reiner H_2SO_4 nachgespült, bis zur Marke aufgefüllt und ein Teil nach der $KMnO_4$-Methode titriert oder, falls die N_2O_3-Mengen nicht zu gering waren, mit dem Nitrometer analysiert. Das in dem NO-Absorptionsrohr vorhandene NO wurde als N_2O_3 berechnet, da es vermutlich durch Spaltung derselben entstanden war. Die Versuchssäuren wurden durch Auflösen von fester Nitrosylschwefelsäure in reiner H_2SO_4 dargest. und waren frei von N_2O_5. — Zur Unters. gelangten: 1. *Nitrose von D. 1,720* mit a. 29,69 g N_2O_3; b. 38,15 g N_2O_3 u. c. 49,25 g N_2O_3 im Liter, je bei 50, 60, 70, 80 u. 90°. — *Nitrose von D. 1,686* mit a. 20,91 g N_2O_3, b. 29,50 g N_2O_3, c. 40,20 g N_2O_3 u. d. 48,29 g N_2O_3 im Liter, je bei denselben Tempp. — 3. *Nitrose von D. 1,633*, mit a. 5,14 g N_2O_3, b. 10,29 g N_2O_3; c. 22,31 g N_2O_3 und d. 32,18 g N_2O_3 im Liter, je bei denselben Tempp. — 4. *Nitrose von D. 1,60* mit a. 2,36 g N_2O_3, b. 5,82 g N_2O_3, c. 10,11 g N_2O_3 und d. 19,86 g N_2O_3 unl., je bei denselben Temperaturen. Die tabellarischen Übersichten der Resultate geben je bei den genannten Temperaturen: 1. den Verlust in Prozenten N_2O_3 im C; 2. den Verlust in Prozenten des N_2O_3-Gehaltes und 3. die aus 50 ccm Nitrose durch 5 l CO_2 weggeführten Prozente N_2O_3 an. Die Beobachtungen fielen, graphisch dargestellt, sehr nahe mit geraden Linien oder wirklichen Kurven zusammen. — Aus den Kurven geht hervor, dafs in stärkeren Säuren u. bei niedrigerer Temperatur N_2O_3 als Nitrosylschwefelsäure gebunden ist, dafs aber diese mit Er-

höhung sowohl der Verdünnung, als auch der Temperatur in freie N_2O_3 übergeht und demgemäfs schnell entweicht. — Die Kurven wurden korrigiert u. aus den korrigierten Kurven Tabellen abgeleitet, welche für die genannten vier Säuren direkt zu benutzen sind. Eine Interpolation für die dazwischen liegenden Säurekonzentrationen ist schwierig, weil D. nicht nur durch den Gehalt an H_2SO_4, sondern auch durch denjenigen an N_2O_3 beeinflufst wird, und da für nitrose Säuren Gehaltstabellen nicht vorliegen, so wird eine Interpolation bei Säuren, welche von den genannten erheblich abweichen, wenig genau ausfallen. Die Tabellen geben den Verlust obiger vier Nitrosen mit 78, 76, 71,5 u. 69 °/₀ H_2SO_4 bei einstündiger Behandlung in Grammen N_2O_3 an u. schreiten in horizontaler Richtung von 50 bis 90° um je 10° u. in vertikaler Richtung von 1 : 1 g urspr. Gehalt an N_2O_3 im Liter fort. (ZAng. 1891. 37—43.)

HEFELMANN.

F. M. Lyte, London, u. **J. G. Tatters**, Runcorn, *Verbesserungen in der Wiedergewinnung des Chlors aus den Rückständen des Ammoniaksodaprozesses, aus Lösungen von Calciumchlorid, aus gewissen unreinen Lösungen von Magnesiumchlorid und aus einigen anderen industriellen Rückständen.* Die vorgeschlagenen Methoden bezwecken die Darst. von Magnesiumoxychlorid, aus welchem dann durch Erhitzen in einem Luft- oder Sauerstoffstrome Chlor u. Magnesia gewonnen werden. Die Chlorcalciumlsg. des Ammoniaksodaprozesses, die von der Destillation des Ammoniaks übrig bleibt, enthält Chlornatrium; dasselbe wird durch Eindampfen der Lsg., bis ihr K. 110° ist, u. Abkühlen ausgeschieden. Zu der Chlorcalciumlsg. wird die Magnesia, die bei der Chlorgewinnung übrigbleibt, gegeben, u. die Lsg. wird bis auf D^{15}.1,2445 verdünnt. Durch Einleiten von CO_2 wird der Kalk ausgefällt und eine Lsg. von Magnesiumchlorid gewonnen; diese wird mit Chlorammonium versetzt, und die Lsg. des Magnesiumammoniumdoppelchlorides wird zur Trockne eingedampft, u. der Rückstand wird erhitzt. Dabei geht NH_4Cl über, u. wasserfreies $MgCl_2$ bleibt zurück, welches, mit MgO erhitzt, das Oxychlorid bildet, aus welchem die Vff. 60 °/₀ des Chlors wieder gewinnen, während PECHINEY aus seinem Oxychlorid nur 40,14 °/₀ gewinnt.

Mehr Wert legen die Vff. auf ihr zweites Verfahren, bei welchem sie die NaCl-freie $CaCl_2$-Lsg. mit NH_3 sättigen u. mit CO_2 den Kalk als Carbonat ausfällen. Die dadurch erhaltene Salmiaklsg. versetzen sie mit $MgCl_2$ u. dampfen zur Bildung des Doppelsalzes ein; dieses erhitzen sie mit MgO nicht über 300° C., wobei die Rk. erfolgt:

$$MgCl_2(NH_4Cl)_2 + MgO = 2MgCl_2 + 2NH_3 + H_2O.$$

Bei darauffolgender Steigerung der Temperatur auf 400—500° C. findet die Rk. statt:

$$2MgCl_2 + H_2O = MgCl_2 + MgO + 2HCl.$$

Durch die Erwärmung findet, wenn F. des $MgCl_2$ erreicht ist, eine innige Vermischung desselben mit dem MgO zur Bild. des Oxychlorides statt. Das NH_3 wird benutzt, um frische Mengen von $CaCl_2$-Lsg. zu sättigen, die HCl, um mit MgO $MgCl_2$ zu bilden. Die Erhitzung kann in einem eisernen Kessel stattfinden, da h. Eisen durch wasserfreie HCl oder NH_3 nicht angegriffen u. bei Ausschlufs von Luft kein Chlor entwickelt wird. Durch ähnliche Prozesse wird auch die HCl des LE BLANC-Prozesses u. die $CaCl_2$-Lsg. des WELDON-Prozesses zur Darst. des Oxychlorides verwandt. Um die unreinen $MgCl_2$-Lsgg. der Mutterlaugen der Salzwerke zu benutzen, wird die Magnesia durch gebrannten Kalk ausgefällt u. die $CaCl_2$-Lsg. zur Ausscheidung des NaCl eingeengt. Die ausgefällte MgO wird ausgewaschen in die von NaCl u. KCl freie $CaCl_2$-Lsg. eingetragen und CO_2 wird eingeleitet, wobei wieder neben $CaCO_3$ $MgCl_2$ entsteht, welches von Alkalien frei ist u. wie oben weiter auf Oxychlorid verarbeitet wird. (Vgl. das nachstehende Referat.) (E. P. 17 217. 30/11. 89; JSI. **9**. 1128—29.)

BODLÄNDER.

F. M. Lyte, London, u. **J. G. Tatters**, Runcorn. *Verbesserungen in der Darstellung von Salzsäure aus gewissen industriellen Rückständen zusammen mit der Wiedergewinnung von Schwefel und Magnesiumchlorid.* Wie bei CHANCE's Prozefs wird der Rückstand der LE BLANC-Sodafabrikation mit W. gemischt, u. CO_2 wird eingepumpt, wobei H_2S entsteht. Dieses wird zusammen mit der gerade nötigen Menge Luft über $MgCl_2$ oder Magnesiumoxychlorid (vgl. das vorstehende Referat) geleitet, welches auf 600—800° F. erwärmt ist, so dafs die Zers. des Chlorides oder des Oxychlorides ohne die Bildung von SO_2 u. ohne Hinterlassung von unverbranntem H_2S vor sich geht. Gasförmige HCl u. S gehen über; der Schwefel kondensiert sich in Backsteinkammern, während die HCl weiter geht u. gasförmig verwendet oder wie gewöhnlich kondensiert werden kann. (E. P. 17 218. 30/10. 89; JSI. **9.** 1129.) BODL.

W. Donald, Saltcoats, *Verbesserungen in der Darstellung von Chlor.* Das Chlor wird durch Einleiten von HCl-Gas in ein stark gekühltes Gemenge von H_2SO_4 und HNO_3 zusammen mit NO_2 erhalten, das Gemisch dann mit frischem HCl durch ein anderes Gefäfs, welches HNO_3 enthält, geleitet u. durch Passieren von HNO_3 und darauf von H_2SO_4 das Chlor gereinigt. Die dabei entstehende salpetrige Säure wird in bekannter Weise entweder in besonderen Operationen oxydiert, oder dadurch, dafs Luft mit der HCl oder dem Gemische von Cl_2 u. NO_2 eingeführt wird. (E. P. 5488. 11/4. 90; ZSI. **9.** 1130.) BODLÄNDER.

C. T. J. Vautin, London, *Verbesserter Prozefs zur Darstellung von Chlorgas zur Chlorierung von Gold und anderen Erzen.* Das Chlor wird aus einem Gemische gleicher Teile Chlorkalk u. Ferri- oder Manganichlorid nach der Gleichung:

$$3CaOCl_2 + Fe_2Cl_6 = 3CaCl_2 + Fe_2O_3 + 3Cl_2$$

entwickelt. Das Verfahren soll den Vorzug besitzen, dafs die Materialien gefahrlos transportiert werden können. (E. P. 12 641. 12/8. 90; JSI. **9.** 1135.) BODLÄNDER.

J. A. Kendall, London, *Verbesserungen in der Darstellung von Hypophosphiten.* Der Phosphor wird mit Holzkohlen- oder Cokespulver u. W. gemischt, ehe er in die Kalkmilch oder ein anderes Hydrat eingetragen wird. Die Mischung wird erhitzt, bis die Rk. vollendet ist. (E. P. 20 392. 18/12. 89; JSI. **9.** 1129.) BODLÄNDER.

W. Leybold, *Über Füllung von Gasmessern mit Chlormagnesium.* Der Inhalt eines Gasmessers mit Trommel aus Britanniametall, der mehrere Jahre im Betriebe gewesen war, zeigte die vorschriftsmäfsige Stärke von 22° BÉ., Spuren NH_3 u. einen Schlamm, bestehend aus ZnS, FeS, $Fe(CN)_2$, $Pb(OH)_2$ u. SnO_2. Das Zn entstammte dem Zn-Gefäfs für die $MgCl_2$-Lsg. u. war durch Spuren H_2S aus der Lsg. gefällt worden, Fe aus der $MgCl_2$-Lsg., Pb u. Sn dagegen aus der Uhr. Die Trommel war unversehrt, hingegen das bleierne U-Rohr, sowie der Ablauf aus dem Vorderkasten in den Überlaufbehälter angegriffen. Ebenso waren die Lötstellen etwas korrodiert, da als Lötmetall bleihaltiges Sn verwendet worden war. Alle Lötstellen mit reinem Sn waren intakt. Vf. erwähnt noch, dafs stark NH_3-haltiges Gas in der $MgCl_2$-Lsg. sehr viel $MgCO_3$ ausscheidet; für Gasanstalten mit guter NH_3-Reinigung ist $MgCl_2$ dagegen sehr empfehlenswert. (Gas **33.** 424; D. **279.** 67—68.) HEFELMANN.

E. Bowen, Swansea, *Verbesserungen bei der Darstellung von Ammonsalzen.* Statt das NH_3 aus einem Gemische von Kalk u. NH_4-Lsg. durch Einleiten von Wasserdampf auszutreiben, wendet Vf. h. Luft an u. will dadurch bewirken, dafs das in HCl oder H_2SO_4 enthaltene Eisen beim Einleiten des Gasgemisches besser ausgefällt wird als bei Anwendung von Wasserdampf, so dafs eine reine Lsg. der Ammonsalze entsteht. (E. P. 18 356. 16/11. 89; JSI. **9.** 1129.) BODLÄNDER.

F. W. A. Frerichs, St. Louis, U.-S., *Verbesserungen bezüglich der Darstellung von Alkalicarbonaten und Aceton.* Man setzt Calciumacetat mit äquivalenten Mengen

Kaliumsulfat um, filtriert, dampft die Lsg. des Kaliumacetates ein u. destilliert, wobei Kaliumcarbonat und Aceton entstehen. (E. P. 9793. 24/6. 90; JSI. **9.** 1130.)
BODLÄNDER.

F. M. Spence u. **D. D. Spence**, Manchester, *Verbesserungen in der Darstellung von Alaun.* Um *Natronalaun* gut krystallisiert zu erhalten, wird eine h. konz. Lsg. desselben durch Eintragen von Kochsalz in Thonerdeeisensulfat bereitet und zwei Teile davon werden zu einem Teile der k. konz. Lsg. des Natronalauns hinzugefügt. Bei der Abkühlung entsteht ein Magma, in welchem sich durch heftiges Umrühren Krystalle von Natronalaun bilden, die leicht von der Mutterlauge getrennt werden können. Diese bildet „nach Entfernung des in einer h. konz. Lsg. enthaltenen Eisens" die k. konz. Alaunlsg., welche mit neuen Mengen der h. Lsg. versetzt wird. (E. P. 17888. 9/11. 89; JSI. **9.** 1129.) BODLÄNDER.

H. Y. Castner, London, *Prozeſs zur Reinigung der wasserfreien Chlordoppelsalze des Aluminiums.* Die eisenhaltige, wasserfreie Doppelverb. schmilzt man und läſst sie durch eine Reihe von Gefäſsen flieſsen, die Elektroden enthalten. In dem ersten Behälter ist der Strom ziemlich stark, in den folgenden immer schwächer, u. wird nach Bedarf reguliert. Dabei scheidet sich zuerst nur das Eisen an den Kathoden ab, so daſs kein Verlust an Aluminium entsteht. (E. P. 18062. 12/11. 89; JSI. **9.** 1136.) BODLÄNDER.

T. Haege, Briton Ferry, u. die **Cap-Kupfergesellschaft**, London, *Verbesserungen in der Behandlung von Kupfer oder Cuproverbindungen zur Darstellung von Kupfersulfat, und in der Extraktion von Edelmetallen und in dafür geeigneten Apparaten.* In Bleigefäſsen mit Siebböden werden Kupfergranalien von oben mit h. verd. H_2SO_4 berieselt, u. von unten wird Wasserdampf u. Luft entgegen gepreſst. Dadurch wird das Kupfer schnell gelöst, Gold u. Silber bleiben am Boden der Gefäſse zurück, Kupfervitriol krystallisiert aus der Lsg. aus, u. die Mutterlauge wird wieder zur Berieselung benutzt. (E. P. 18297. 15/11. 89; JSI. **9.** 1134.) BODLÄNDER.

Adam, *Verfahren zur Herstellung von Stahl.* Das Erz wird nach diesem Verfahren, statt wie bisher, dem geschmolzenen Roheisen direkt zugesetzt zu werden, erst reduziert u. in Form von Eisenschwamm dem Bade zugeführt. Zu diesem Zwecke wird das Erz in Schachtöfen mit Generatorgas behandelt u. der gebildete Eisenschwamm direkt in den Flammofen gezogen. In den Black Diamond Works bei Pittsburgh ist bis jetzt mit 2 Tln. Eisenschwamm auf 1 Tl. Roheisen gearbeitet worden. — Der Apparat besteht aus einem in vier Kammern geteilten Schachtofen, der auf dem Flammofen gebaut ist. Jede der Kammern kann für sich bedient werden. Das glühende Generatorgas kommt in Berührung mit den Erzstücken, reduziert diese, verläſst die Kammer, um, mit Luft gemischt, in einer zweiten Kammer zu verbrennen u. diese zu erhitzen. Durch das Gewölbe des Flammofens fällt der Schwamm in das Bad. Dichter, roter Hämatit wird in einem 18 t-Flammofen in einer Stunde reduziert. Der Abbrand ist gröſser, als bei Benutzung von Roheisen, bleibt aber unter 12,5%, wenn das Roheisen wenigstens $^1/_4$ des Bades ausmacht. Dem gewöhnlichen Flammofenprozesse gegenüber ergeben sich bei Qualitätsstahl 44%, für gewöhnlichen weichen Stahl 31%, für Sekundastahl 20% u. dem Bessemerprozeſs gegenüber 21% Ersparnis. Über das Verhältnis des fertigen Stahles zum Rohmateriale liegen noch wenig Unterss. vor. Über den S-Gehalt beider fehlen noch Unterss.; P_2O_5 gelangt als solche ins Bad u. wird von der Schlacke aufgenommen. Bleibt letztere auf dem Bade stehen, so geht P_2O_5 allmählich unter Reduktion in den Stahl über. Die P-Aufnahme hängt somit direkt von der Schnelligkeit u. Vollständigkeit ab, mit welcher die Schlacke entfernt wird; so gingen bei normalem Verlaufe nur 0,005% P aus dem Eisenschwamm in den Stahl über, während 0,175% P mit der Schlacke entfernt wurden. Weitere Verss. über die Einw. von P, S, Si u. C er-

gaben, daſs dieser Stahl mehr P u. S vertragen kann, als andere Fluſsstahlsorten. Ein Stahl mit 0,237% S zeigte z. B. keine Rotbrüchigkeit, solcher mit 0,13% C, 0,055% Si, 0,60% Mn, 0,117% P u. 0,093% S gab eine Zerreiſsfestigkeit von 42,1%, eine Elastizitätsgrenze von 25,3 kg/qcm, eine Dehnung von 25% auf 200 mm und eine Flächenverminderung von 52%. Ein zweiter, mit 0,16% C, 0,92% Mn, 0,085% P u. 0,075% S gab eine Zerreiſsfestigkeit von 45,3 kg, eine Elastizitätsgrenze von 25,7 kg, eine Dehnung von 23,3% u. eine Flächenverminderung von 50,3%; eine dritte Probe mit 0,21% C, 0,98% Mn, 0,114% P u. 0,08% S gab 47 kg Zerreiſsfestigkeit, 29,8 kg Elastizitätsgrenze u. 20,71% Dehnung. (Amer. Manuf. 1890. Nr. 14; ZAng. 1891. 55—56.) HEFELMANN.

Schmelzen von Aluminium *und seinen Legierungen.* Al kann man ganz gut in Thontiegeln schm., ohne daſs es dadurch Si-haltig u. spröde würde, vorausgesetzt, daſs kein Fluſsmittel angewendet wird. Auch in eisernen Tiegeln kann Al ohne Schaden geschmolzen werden, wenn man dunkle Rotglut nicht übersteigt; zudem besitzt die etwa entstehende Al-Fe-Legierung einen so hohen F., daſs sie an den Tiegelwänden haften bleibt. Al geht höchstens in den Tiegel, aber kein Fe in das Al. Besser ist es in allen Fällen, den Tiegel mit reiner Kohle oder dem Gemische eines indifferenten Oxydes mit Teer auszufüttern; solche von der Fabrik Neuhausen gelieferten Tiegel halten bei guter Bedeckung während des Schm. mehrere Monate. Beim Schm. im Tiegelschachtofen achte man darauf, daſs beim Aufwerfen frischer Kohlen etc. keine Koksstücke in den Tiegel fallen. Gröſsere Mengen Al schm. man in Flammöfen, die mittels Holz oder Gas geheizt u. deren Herde mit indifferenten Oxyden ausgefüttert werden. Trotz des niedrigen F., 700°, erfordert Al infolge seiner hohen spez. Wärme (0,202) u. latenten Schmelzwärme viel Zeit u. Wärme zum Schm.; aus demselben Grunde muſs überhitztes Al lange stehen, bis es auf die richtige Gieſstemperatur abgekühlt ist. Si-freie Bronzen nehmen aus Graphittiegeln etwas Si auf, was indessen kaum bemerkbar für die mechanische Bearbeitung wird. Überhitzt man das Metall nicht, so ist eine Decke von Kohle oder Fluſsmitteln überflüssig. Abfälle, wie Gekrätz, Hobel- u. Drehspäne schm. man derart, daſs man erste kompakte Stücke zu einem Metallbade niederschmilzt u. die Abfälle in die schm. M. einträgt, resp. untertaucht. Der Verlust beim Umschm. von Al-Bronzen beträgt nicht mehr, als beim Umschm. von Cu an u. für sich, nämlich 2—5%. (Aluminiumindustrie-Aktiengesellsch. u. ihre Produkte. Neuhausen; BIGw. **23.** 35—36.) HEFELMANN.

Edward Matthey, *Fernere Beiträge zur Metallurgie des Wismuts.* Wismut enthält oft kleine Mengen Kupfer, welche seine Eigenschaften wesentlich modifizieren. Zur Entfernung des Kupfers hatte der Vf. früher (**87.** 554 u. **88.** 85) Schmelzen des Metalles mit Schwefelwismut vorgeschlagen, wobei sich das Kupfer als Sulfid abscheidet. Dieses Verfahren hat aber den Übelstand, daſs zum Schmelzen des Schwefelwismuts sehr hohe Temperatur nötig ist, bei welcher sich ein Teil des Metalles verflüchtigt. Vf. trägt deshalb in das geschmolzene Wismut Schwefelnatrium ein und rührt gut um; dabei scheidet sich das Schwefelkupfer auf der Oberfläche als Schlacke ab, u. durch Abheben derselben u. nochmaliges Eintragen von Schwefelnatrium erhält man, ohne Verluste durch Verflüchtigung zu erleiden, sehr reines Metall. So hat der Vf. aus 105 kg 94 kg reines Wismut u. 11 kg Schlacke erhalten, die das gesamte Kupfer enthält u. aus der das darin enthaltene Wismut leicht wiedergewonnen werden kann. (Royal Soc. 6/1.*; ChN. **63.** 30.) BODLÄNDER.

Emil Niederhäuser, *Über italienische Weine.* Unter Bezugnahme auf die (**91.** I. 170) vom Vf. mitgeteilten Analysen italien. Weine geben wir eine neue Serie von Weinunterss. des Vf's. hier wieder. Die Weine sind den Kellereien der Deutsch-Italienischen Weinimportgesellschaft entnommen. Die flüchtigen Säuren wurden nach

der LANDMANN'schen Methode vorgenommen, u. zwar mit 100 ccm Wein, welcher so lange im Wasserdampfstrome destilliert wurde, bis das Destillat 500 ccm betrug. Die Glycerinbestimmung wurde bei Süſsweinen nicht vorgenommen, weil dieselben hierbei zu unzuverlässigen Resultaten führen; ebenso unterlieſs Vf. bei Süſsweinen die Bestimmung der Farb- u. Gerbstoffe, die bei den anderen Weinen nach der Methode von NEUBAUER-LÖWENTHAL ausgeführt wurde. Nachstehende Tabellen geben die Resultate der Unterss.

Laufende Nr.	Name u. Ursprung	D^{15}. des Weines	D^{15}. des entgeisteten Weines	$D^{15.5}$. des Dest.	Polarisation in 200 ccm WILD	Gramme in 100 ccm Wein: Gew.% Alkohol	Extrakt berechnet	Extrakt gefunden M. C.	Gesamtsäure als Weinsäure	Flüchtige Säure als Essigsäure	Fixe Säure als Weinsäure	Traubenzucker[1]	Glycerin
1.	Castelli Romani bianco	0,9950	1,0094	0,9852	± 0	9,21	—	2,47	0,65	0,11	0,51	—	1,02
2.	Lacrima Christi bianco	0,9919	1,0087	0,9828	— 0,16	11,00	—	2,26	0,63	0,14	0,45	—	0,91
3.	Maria Italia[2]	0,9961	1,0114	0,9839	— 0,19	10,15	—	3,04	0,63	0,19	0,39	—	0,92
4.	Vino da Pasto Nr. 1[2]	0,9951	1,0098	0,9845	— 0,09	9,71	—	2,62	0,62	0,15	0,43	—	0,92
5.	desgl. Nr. 3[2]	0,9946	1,0101	0,9841	— 0,25	10,00	—	2,65	0,63	0,19	0,39	—	0,94
6.	desgl. Nr. 4[2]	0,9950	1,0106	0,9841	— 0,27	10,00	—	2,66	0,62	0,13	0,46	—	0,93
7.	Barolo vecchio[2]	0,9950	1,0106	0,9835	± 0	10,46	—	2,75	0,90	0,07	0,81	—	1,02
8.	Barolo extra[2]	0,9948	1,0100	0,9842	— 0,12	9,93	—	2,58	0,72	0,11	0,59	—	0,86
9.	Falerno[2]	0,9952	1,0124	0,9824	— 0,21	11,31	—	3,12	0,66	0,19	0,42	0,44	1,20
10.	Chianti extra vecchio[2]	0,9947	1,0086	0,9856	± 0	8,93	—	2,28	0,60	0,14	0,43	—	0,86
11.	Castelli Romani Rosso[2]	0,9943	1,0097	0,9840	± 0	10,08	—	2,57	0,58	0,14	0,41	0,28	1,03
12.	Lacrima Christi Rosso[2]	0,9939	1,0104	0,9829	± 0	10,92	—	2,64	0,64	0,17	0,42	—	1,07
13.	Malvasia	1,0492	1,0698	0,9797	—14,44	13,46	18,65	18,53	0,55	0,15	0,36	10,09	—
14.	Marsala	1,0046	1,0246	0,9795	— 2,24	13,54	6,50	6,15	0,54	0,14	0,36	2,93	—
15.	Marsala vecchio	1,0048	1,0258	0,9788	— 2,26	14,09	6,83	6,60	0,60	0,14	0,42	3,26	—
16.	Marsala extra	1,0076	1,0288	0,9785	— 2,28	14,36	7,65	7,35	0,63	0,13	0,46	3,85	—
17.	Moscato	1,0495	1,0650	0,9838	— 8,80	10,23	17,31	17,40	0,60	0,16	0,40	12,98	—
18.	Amarena[2]	1,0644	1,0792	0,9843	—15,64	9,86	21,03	21,30	0,84	0,16	0,66	15,55	—
19.	Vino dolce bianco	1,0376	1,0576	0,9795	— 5,80	13,54	15,36	15,19	0,44	0,13	0,28	11,25	—

Die Weine zeigen einen hohen Gehalt an flüchtigen Säuren. Da die im April vor. J. in Karlsruhe zusammengetretene „Kommission für Weinstatistik" beschlossen hatte, Weiſsweine mit mehr als 0,08% u. Rotweine mit mehr als 0,12% Essigsäure als geneigt zum Essigstiche, resp. mit mehr als 0,12 u. 0,16% Essigsäure als verdorben anzusehen, so müſste man fast sämtliche oben verzeichneten Weine als stichig u. unbrauchbar erklären. Nicht ein einziger der Weine besaſs Geruch u. Geschmack des Essigstiches, sie waren im Gegenteil rein- und wohlschmeckend. Auſserdem

[1] Fremde Farbstoffe sind nicht vorhanden.

[2] Rohrzucker nicht vorhanden.

ist es eine bekannte Thatsache, dafs alle südlichen Weine, namentlich Rotweine, einen viel höheren Gehalt an flüchtigen Säuren zeigen, wie unsere meisten deutschen Weine, ohne deshalb dem Essigstiche verfallen zu sein. Die von der genannten Kommission aufgestellten Grenzwerte können aber auch selbst für deutsche Weine keine Geltung beanspruchen, nachdem AMTHOR in normalen Weinen aus dem Oberelsafs 0,0972—0,2729 flüchtige Säuren gefunden hatte (**90**. II. 361). Die gefundenen Chlormengen schwanken in ziemlich weiten Grenzen, u. weichen die Weine auch

Laufende Nr.	Name u. Ursprung	Gramme in 100 ccm		Schwefelsäure		Phosphorsäure		Chlor		Fe_2O_3		Der Schwefels. entsprechen im 1 Gramme K_2SO_4
		Gerb- u. Farbstoff	Asche [1]	in 100 ccm	% der Asche	in 100 ccm	% der Asche	in 100 ccm	% der Asche	in 100 ccm	% der Asche	
1.	Castelli Romani bianco	0,1188	0,247	0,0559	22,63	0,0342	13,84	0,0042	1,70	0,0039	1,58	1,217
2.	Lacrima Christi bianco	0,0510	0,250	0,0764	30,56	0,0109	4,36	0,0031	1,24	0,0017	0,68	1,664
3.	Maria Italia [2]	0,2378	0,364	0,0498	13,68	0,0262	7,20	0,0104	2,86	0,0021	0,58	1,084
4. 5.	Vino da Pasto Nr. 1 [2]	0,2073	0,283	0,0344	12,15	0,0218	7,70	0,0136	4,80	0,0014	0,49	0,759
	desgl. Nr. 3 [2]	0,2148	0,295	0,0358	12,13	0,0211	7,15	0,0164	5,56	0,0015	0,51	0,779
6.	desgl. Nr. 4 [2]	0,2558	0,261	0,0372	14,26	0,0270	10,34	0,0052	2,00	0,0017	0,73	0,811
7. 8.	Barolo vecchio [2]	0,1846	0,213	0,0372	17,46	0,0164	7,70	0,0023	1,08	0,0017	0,80	0,811
	Barolo extr. [2]	0,2028	0,229	0,0463	20,22	0,0332	14,50	0,0023	1,00	0,0016	0,70	1,008
9.	Falerno	0,2530	0,336	0,0427	12,70	0,0214	6,37	0,0234	6,96	0,0015	0,45	0,930
10.	Chianti extr. vecchio [2]	0,2666	0,242	0,0218	9,00	0,0207	8,55	0,0061	2,52	0,0011	0,45	0,476
11.	Castelli Romani Rosso [2]	0,1828	0,272	0,0330	12,13	0,0255	9,37	0,0098	3,60	0,0013	0,48	0,718
12.	Lacrima Christi Rosso [2]	0,2008	0,286	0,0446	15,59	0,0241	8,42	0,0106	3,71	0,0014	0,50	0,972
13.	Malvasia	—	0,406	0,0501	12,34	0,0620	15,27	0,0248	6,11	0,0013	0,32	1,092
14.	Marsala	—	0,361	0,0788	21,83	0,0247	6,84	0,0106	2,94	0,0012	0,33	1,717
15. 16.	Marsala vecchio	—	0,315	0,0740	23,50	0,0239	7,59	0,0099	3,14	0,0011	0,35	1,612
	Marsala extra	—	0,341	0,0792	23,22	0,0261	7,65	0,0106	3,11	0,0020	0,59	1,724
17.	Moscato	—	0,345	0,0662	19,19	0,0433	12,55	0,0156	4,52	0,0013	0,39	1,441
18.	Amarena [2]	—	0,294	0,0679	23,10	0,0527	17,92	0,0035	1,19	0,0013	0,44	1,479
19.	Vino dolce bianco	—	0,325	0,0634	19,50	0,0187	5,75	0,0082	2,52	0,0008	0,23	1,380

hierin von den deutschen Weinen ab. Auch in den italienischen Weinen liefs sich nach der Methode von RIPPER (s. a. **89**. II. 939) Borsäure als normaler Aschenbestandteil nachweisen. Die Grenze von 2 g K_2SO_4 pro Liter überschreitet keiner der Weine. (PCH. **32**. 15—18. 8/1. [Dezember 1890.] Wiesbaden. SCHMITT's Lab.)

PROSKAUER.

E. Kayser, *Studien über die Gärung des Obstweines.* Die chemische Unters. verschiedener französischer Obstweine zeigte zwar deutliche Differenzen, aber keine Regel, nach welcher man die Beurteilung vornehmen könnte; dieselbe mufs in rein praktischer Weise ausgeführt werden.

[1] Alle Aschen reagieren alkalisch.
[2] Fremde Farbstoffe sind nicht vorhanden.

Ferner bestimmte Vf. die in diesen Obstweinen befindlichen A.-Gärungspilze. In 120 PASTEUR'schen Kolben mit Äpfelsaft wurden ebensoviel Reinkulturen, jede aus einer einzigen Zelle stammend, angelegt, u. die Vegetationen auf ihr Vermögen, in sauren u. schwach alkal. Fll. zu wachsen, geprüft. Auf diese Weise erhielt er elf Arten von Gärungspilzen. Schliefslich bediente sich Vf. zur Unters. der Saccharomycesarten auch der von HANSEN 1882 eingeführten Methode, Feststellung der Temperaturkurven für die Sporenbild., indem er die Zeiträume für die letztere bei Temperaturen zwischen 15—25° C. bestimmte. Gärungsverss. mit sieben seiner Hefearten wurden zur Cidererzeugung benutzt, u. dabei zeigte es sich, dafs einige der Hefen ein gutes Prod. gaben, andere dagegen nicht, u. dafs man auch mittels einer Stellhefe, welche nur aus einer einzigen Art besteht, doch einen guten Obstwein erhalten kann. Ein Zusatz von Sacch. apiculatus zu der Hefe verlieh dem Obstwein besonders ein parfümartiges Bouquet. (AJP. **4.** 321; CBk. **8.** 726—27.) PROSKAUER.

Arthur Hartley, *Behandlung und Lagerung des Bieres.* Vf. hat einen Vortrag gehalten, in welchem er alle in dieses Gebiet fallende Operationen, die Auswahl der Fässer, das Abziehen etc. bespricht u. praktische Winke zur Ausführung erteilt. (Transactions of Brewing **4.** 33—51. Dez. 1890.) SACHSSE.

Ferd. Victor Kallab u. Chr. Rudolph, *Über das K. Oehler'sche Toluylenbraun TBR.* Dieser Baumwolle ohne Beizen in alk. Bade färbende Azofarbstoff gehört zu der Reihe der durch Kombination von diazotierter Sulfanilsäure, resp. o-Toluidinsulfosäure, Amidoazobenzolsulfosäure, Naphtionsäure oder β-Naphtylaminsulfosäure mit den Bismarckbraunsulfosäuren (DRP. 51 662) dargestellten Tetrazofarbstoffen. Bismarckbraunsulfosäuren stellt man dar, indem man eine mit Nitrit versetzte wss. Lsg. von toluylendiaminsulfosaurem Na in gekühlte HCl einfliefsen läfst u. diese Lsg. mit m-Phenylendiamin- oder m-Toluylendiaminsalz vermischt. Die zur Darst. des Toluylenbrauns benutzte Toluylendiaminsulfosäure wird aus o-Nitrotoluol durch aufeinander folgende Sulfurierung, Nitrierung u. Reduktion gewonnen u. ist vermutlich die Sulfosäure des 1.2.6-Toluylendiamins. Durch Kombination der diazotierten Säure mit 2 Mol. m-Phenylendiamin entsteht schon ein Braun, das grofse Affinität zur ungebeizten Baumwolle zeigt u. das von OEHLER Bismarckbraunsulfosäure genannt wird unter der Voraussetzung, dafs die Auffassung G. SCHULZ's von Bismarckbraun als Phenylendiamindiazophenylendiamin richtig ist. Das dem Toluylenbraun zu grunde liegende Bismarckbraun möchten die Vff. in diesem Sinne als „Bismarckbraun C_{19}, aus dem Toluylendiamin 1 : 2 : 6", das Bismarckbraun aus m-Phenylendiamin als Bismarckbraun C_{15}" u. dasjenige aus dem gewöhnlichen m-Toluylendiamin als „Bismarckbraun C_{21} des m-Toluylendiamins 1 : 2 : 4 = $CH_3 : NH_2 : NH_2$ bezeichnen. Toluylenbraun ist ein schwarzbraunes, in W. mit brauner Farbe ll. Pulver. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist braunviolett, beim Verd. mit W. fällt ein brauner, flockiger Nd. HCl fällt aus wss. Lsg. ebenfalls die freie Farbsäure, unl. in Ä. Zn-Staub u. NH_3 entfärben; das Filtrat wird an der Luft hellbraun. Toluylenbraun giebt auf Baumwolle, Wolle u. Seide ein schönes Kastanienbraun; die Färbungen auf Baumwolle sind sehr echt gegen Seife u. Soda, befriedigend echt gegen Säure, sehr wenig widerstandsfähig gegen das Licht. Färberezepte für Baumwolle, Halbwolle, Gloria, Halbseide, Jute, Hanf, Leinen, Chinagras werden angegeben. Toluylenbraun eignet sich besonders auch zum Mischen mit anderen substantiven Farbstoffen, da es in neutralen, alkalischen u. sauren Bädern aufgeht; als Beize dient es für basische Farbstoffe, wie: Fuchsin, Methylviolett, Äthylenblau, Benzalgrün etc., für die Druckerei dagegen hat es nur geringere Bedeutung. Ungefärbte Baumwollgewebe können auch geätzt werden. Wertvoll ist die Anwendung desselben zu Böden, besonders für Halbseide neben Anilinschwarz. Man druckt ein Hängeschwarz, entwickelt dieses, chromiert, seift u. überfärbt dieses mit Toluylenbraun. (ChZ. **14.** 1731—32.) HEFELMANN.

Jul. Persoz, *In Benzin, Terpentin und Schwefelkohlenstoff lösliche basische Teerfarbstoffe.* Bisher bediente man sich zum Löslichmachen von Teerfarbstoffen in obigen Mitteln der Abscheidung der basischen Farbstoffe durch Harzseifen. Vf. isoliert dagegen die Farbbase, trocknet u. löst dieselbe in einer Mischung von Ölsäure u. A.; oder er erhitzt den Farbstoff mit einer Lsg. von Marseiller Seife. Die Säure des Farbstoffes verbindet sich dann mit dem Na der Seife, während sich die Farbbasen mit den Fettsäuren vereinigen. In W. kl. oder unl. Farbstoffe sind vor der Einw. der Seife mit A. zu behandeln; in allen anderen Fällen ist für eine gute Mischung mit W. zu sorgen. Beispiel: Man verreibt 32 g lufttrockene Marseiller Seife mit W. u. den Rest von 4 l W. mit 32 g Methylenblau, mischt gut durch, erhitzt zum Sd. u. hält die Mischung noch $^1/_2$ Stde. warm. Nach Verlauf einiger Stunden sieht man das Blau in der Fl. suspendiert, sammelt es auf einem Tuchfilter u. trocknet es an der Luft. Das Prod., 48 g, ist in Bzn. l. u. kann z. B. für Öl- u. Wachstuchdruck verwendet werden. Lichtblau bleibt in Lsg. im Seifenüberschusse u. mufs durch etwas HCl vollständig gefällt werden, ist dann aber l. in Bzn. Man kann auch die Mischung der Seifenlsg. u. des Farbstoffes im Wasserbade zur Trockene bringen u. den Rückstand mit Bzn. extrahieren, Na-Salze u. die überschüssige Seife stören dabei nicht. Wie es scheint, können die Ölfarblacke, in Büchsen gegossen vor ihrer Lsg. in Bzn., transportiert werden. Die Bzn.-Lsg. ist weniger beständig u. zersetzt sich schon unter 80°. Lichtblau mufs deshalb kalt mit Bzn. extrahiert werden; Indulinblau ist beständig. Diese Prodd. sollen für Buchdruckfarben, Lacke, Firnisse etc. von Wert sein. (Mulh.; BlGw. **23.** Nr. 1; PCH. **32.** 52.) HEFELMANN.

S. Salvatori u. **C. Zay**, *Surrogate des Safrans.* Nachdem Verfälschungen des Safrans durch andere Substanzen vegetabilischer Natur schon lange in Gebrauch sind, fängt man jetzt an, auch künstliche Farbstoffe zu gleichem Zwecke zu verwenden, denen man zur Erzeugung des erforderlichen Geruches etwas wirklichen Saffran in kleiner Menge beimischt. Die Verfälschung des Saffrans läfst sich leicht durch Prüfung der wss. Extrakte feststellen. Wolle fixiert in saurer Lsg. daraus die gelben Nitroderivate, während die Färbung des Saffrans durch wiederholtes Auswaschen mit angesäuertem W. beseitigt wird. Durch wiederholte Behandlung mit Wolle kann man die künstlichen Farbstoffe vollständig entfernen, u. wenn man dann die Wolle mit ammoniakalischem W. behandelt, so l. sich die Farbe auf und kann durch Eindampfen gewonnen u. gereinigt werden.

Die Lsg. des Safrans wird durch Zusatz von Säuren oder Alkalien nicht merkbar geändert, nur in einiger Zeit entsteht bei beiden Reagenzien ein leichter Nd., der sich aber leicht von dem ähnlichen bei künstlichen Farbstoffen unterscheiden läfst. Viktoriagelb u. Martiusgelb werden von Alkalien nicht verändert, geben aber mit Säuren einen weifslichgelben Nd., der bei Viktoriagelb aus einem bei 109—110° schm. Dinitrokresol, bei Martiusgelb aus dem bei 138° schm. Dinitro-a-naphtol besteht. Saures Naphtolgelb, welches das Monosulfonderivat des Martiusgelb ist, wird durch Alkalien nicht verändert u. durch Säuren nicht gefällt, aus der sauren Lsg. zieht Ä. nichts aus. Wolle entzieht aber den Farbstoff vollständig. Pikrinsäure wird wenig angewandt u. ist leicht zu entdecken. Aurantia, ebenfalls wenig angewandt, giebt in Lsg. mit Säuren einen pomeranzengelben Nd. von Hexanitrodiphenylamin, welcher bei 238° schm. u. in Ä. unl. ist. Isoliert man den künstlichen Farbstoff mittels Wolle oder, wenn möglich, mit Ä., so erhält man dann bei Nitroverb. die charakteristische Verpuffung auf Platinblech, die übrigens schon häufig an dem Rohprod. wahrnehmbar ist.

Die meisten der von den Vffn. untersuchten Safranproben enthielten grofse Mengen von Natriumchlorid und Sulfat, welche bei weiterer Unters. der Farbstoffe erst entfernt werden müssen. Die Verfälschungen, von denen bis jetzt die Rede war, betrafen Safran in Pulverform, aber auch der in Griffelfäden vorkommende

Safran wird verfälscht. Die erschöpften Safranfäden zu färben, ist schon eine alte Sitte, neu ist aber die vollständig künstliche Reproduktion der Filamente. Den Vffn. wurde eine Probe übergeben, deren Filamente aus Gelatine bestanden, getränkt mit einem rötlichen Farbstoffe, dessen Natur sich nicht bestimmen liefs. Diese künstlichen Saffrane kommen alle aus dem Auslande u. namentlich aus Deutschland. (Staz. **19.** 385—89. Okt. 1890.) Sachsse.

S. Salvatori u. **C. Zay**, *Viridin, neuer Farbstoff zum Färben von Nahrungsmitteln.* Dieser neue, in den Handel kommende Farbstoff ist in W. vollständig u. leicht löslich, die schön grün gefärbte Lsg. hat neutrale Rk. u. wird mit Säuren blau. Vff. erkannten den Farbstoff als wesentlich aus einem Gemenge von dinitronaphtolsulfonsaurem Kali, $C_{10}H_4(NO_2)_2OK.SO_3K$, u. Indigkarmin bestehend. (Staz. **19.** 390 bis 396. Okt. 1890.) Sachsse.

R. J. Friswell, *Verbesserungen in der Darstellung von Rohmaterialien für Farbstoffe.* Azoxytoluidin, F. 168°, dargestellt durch die alk. Reduktion von Nitrotoluidin, F. 107°, wird in H_2SO_4, D. 1,84, gelöst u. 24—140 Stdn. bei 15—60° stehen gelassen. Die Oxyazoverb. wird in Form ihres in W. fast unl. Sulfates auf Zusatz von W. ausgefällt u. kann als Amidokörper zur Darst. von Farbstoffen auf dem gewöhnlichen Wege verwandt werden. (E. P. 1/1. 90.; JSI. **9.** 1125.) Bodländer.

Victor Schumann, *Über die Bestimmung der Empfindlichkeit photographischer Platten mit Hilfe des Spektrographs.* Zur Prüfung der Empfindlichkeit gewöhnlicher Collodium- oder Gelatineplatten, die nur für blaues, indigofarbenes u. ultraviolettes Licht empfindlich sind, genügt der Sensitometer von Warnecke, bei welchem als Lichtquelle eine phosphoreszierende Tafel dient. Dieselbe sendet nur blaues homogenes Licht aus u. sie darf daher nicht angewendet werden, wo, wie bei den orthochromatischen Methoden, die Platten auch für Licht von geringerer Brechbarkeit empfindlich sind. Um die Empfindlichkeit solcher Platten zu prüfen, mufs man den Spektrographen anwenden, aber dabei Prismen u. Linsen von Flintglas vermeiden, weil diese für das ultraviolette Licht undurchsichtig sind u. auch das violette bis blaue Licht schwächen. Man stellt sich Photographien des Spektrums auf den zu untersuchenden Platten bei verschiedener Exponierungszeit her u. bestimmt die Exponierungen, bei welchen die einzelnen Stellen des Spektrums anfangen, entwickelbar zu sein u. einen dünnen Hauch eines Bildes zu geben. Die Empfindlichkeit ist umgekehrt der so gemessenen Exponierungsdauer proportional. Die Stärke des Bildes dagegen oder die Dichte des reduzierten Silbers auf dem Negativ steigt nicht proportional, sondern progressiv mit der Belichtungszeit, u. deshalb darf man die Empfindlichkeit nicht an der Intensität des entstandenen Bildes messen. Die Empfindlichkeit der Erythrosinplatten im Vergleich mit der anderer Platten ist je nach dem Stande der Sonne verschieden. Je tiefer sie steht, um so mehr wächst die Empfindlichkeit für Gelb u. Rot u. um so mehr sinkt sie für die anderen Lichtstrahlen. (Ch. **63.** 33—34.) Bodländer.

B. Jumeaux, Manchester, *Eine neue oder verbesserte Verbindung als Entwickler zur Anwendung in der Photographie.* Man l. 2 Drachmen Eikonogen, $1^1/_2$ Drachmen Kaliumchlorat u. 3 Unzen Natriumsulfit zusammen in 20 Unzen W., kann aber auch andere Verhältnisse anwenden oder andere Salze, z. B. Bromkalium oder Natriumcarbonat zufügen. Der Entwickler soll ohne Beschleuniger wirken u. den besonderen Vorzug haben, nicht die Finger zu beschmutzen. (E. P. 18547. 20/11. 89.; JSI. **9.** 1151—52.) Bodländer.

Robert R. Tatlock, *Notiz über Selbsterhitzung.* Für die Selbstentzündung mancher Kohlen kann die Ursache liegen in der Verbrennung des Schwefels zu Schwefelsäure, in der Oxydation komprimierter oder okkludierter Gase oder in der

Oxydation fester Verbb. Um dies zu entscheiden, pulverisierte Vf. zwei Sorten Kohle, trocknete sie bei 100° und erhitzte gewogene Mengen auf 175°. Die Untersuchung ergab:

	Cannelkohle	Haushaltungskohle
Gewichtszunahme von 100—175° . .	2,00 %	1,90 %
Schwefel als SO_3 vor der Erhitzung .	0,07 %	0,04 %
Schwefel als SO_3 nach der Erhitzung	0,19 %	0,10 %.

Die Gewichtszunahme kann nicht durch die Oxydation des Schwefels verursacht sein, da dann die Menge des oxydierten Schwefels nach der Erhitzung gröfser hätte sein müssen. Die Oxydation komprimierter oder okkludierter verbrennlicher Gase würde eine Gewichtsabnahme veranlafst haben, da die Verbrennungsprodukte gasförmig gewesen wären. Die Gewichtszunahme mufs also durch Oxydation fester Bestandteile der Kohle unter Bildung anderer nichtflüchtiger Körper erklärt werden. Wäre dabei dieselbe Wärmemenge entwickelt worden, die bei Oxydation von C durch die nämlichen Mengen Sauerstoff zu CO_2 frei wird, so müfste durch die Oxydation von 100 Tln. Kohle so viel Wärme entwickelt worden sein, wie durch die gewöhnliche vollkommene Verbrennung von einem Teil Kohle zu CO_2 u. W., also genügend, um den ganzen Haufen in Brand zu setzen. Eine genaue Unters. der Kohlen auf die Fähigkeit, bei mäfsiger Temperaturerhöhung Sauerstoff aufzunehmen, würde wahrscheinlich einen Anhalt zur Entscheidung der Frage geben, ob eine bestimmte Sorte zur Selbstentzündung geneigt ist oder nicht. Auch die Ggw. von W. wird wohl von Einflufs sein, und es ist möglich, dafs durch Wasserabgabe bei geringer Temperaturerhöhung manche Kohlen in schwammigen oder porösen Zustand versetzt werden, der die Sauerstoffaufnahme begünstigt.

Bei der Selbstentzündung von Ölen oder von Stoffen, die damit imprägniert sind, liegt die Ursache der Gefahr wahrscheinlich ebenfalls in der Wärme, die durch die Sauerstoffaufnahme mancher Fettsäuren bei gewöhnlicher oder mäfsig erhöhter Temp. erzeugt u. unter ungünstigen Umständen nicht weggeführt wird, sondern progressiv wirkend, die Sauerstoffaufnahme befördert und schliefslich das Material bis zur Entflammungstemperatur erhitzt. Namentlich beim Erwärmen der mit Türkischrotöl imprägnierten Stoffe kommen oft Selbstentzündungen vor. Aufser der angegebenen Ursache wäre noch eine andere zu diskutieren, dafs nämlich die Fette oder freien Fettsäuren sich bis zu einem solchen Grade verflüchtigen, dafs in dem erhitzten Raum ein explosives Gasgemisch entsteht. Die Verss. des Vfs. ergaben nun, dafs allerdings die freien Fettsäuren von Oliven-, Baumwollsamen- und einigen anderen Ölen beim Erhitzen auf 90° eine geringe Gewichtsabnahme erfuhren, dafs aber die Menge der verflüchtigten Fettsäuren oder ihrer Zersetzungsprodukte nicht grofs genug war, um mit der Luft ein explosives Gemenge zu bilden. Olivenöl und Baumwollsamenöl selbst, sowie andere Öle und verschiedene freie Fettsäuren zeigten keine Gewichtsabnahme, sondern zum Teil wie Leinöl eine Gewichtszunahme. Es ist also anzunehmen, dafs die langsame Oxydation der Öle ebenso wie bei der Kohle die Ursache der Selbstentzündung ist, zumal auch bei ihnen die Berechnungen ergeben, dafs die Oxydationswärme unter ungünstigen Bedingungen die Temperatur bis zum Entflammungspunkt und darüber steigern kann. (JSI. **9**. 1112—14; Glasgow and Scottish Section. Edinburgh. [2/12.* 90.].) Bodländer.

J. H. Wood, London. *Ein neues oder verbessertes künstliches Brennmaterial.* Das Präparat ist eine Mischung aus 90% Koksstaub, 7,5% Pech, 2% einer Mischung aus Kieselsäure, Thonerde und Calciumcarbonat, 0,375% der „Astatki“ genannten Rückstände der Petroleumraffination, 0,125% Soda. Das Gemisch wird in Kuchen geprefst u. zum Brennen von Cement, für Giefsereien u. für häusliche Zwecke verwandt. (EP. 17 480. 4/11. 89.; JSI. **9**. 1118.) Bodländer.

Georg Kassner, *Ein Fortschritt in der Fabrikation der Zündhölzer.* Von zwei Abhandlungen über diesen Gegenstand deckt sich der Inhalt der ersten fast vollständig mit der (**90.** II. 933) referierten Arbeit des Vfs. über eine neue Anwendung des bleisauren Ca. In der zweiten Abhandlung berichtet Vf. über die Darst. „schwedischer" Zündhölzer mit Hilfe von Ca_2PbO_4. Infolge der Eigenschaft des letzteren, in Berührung mit W. partiell in CaO zers. zu werden, besitzen Zündmassen mit Ca_2PbO_4 eine grofse Neigung zum Festwerden, zumal bei Zusatz von ca. 2% Leim zur trockenen Zündmischung. Der geringe Leimzusatz bringt keinerlei unangenehmen Geruch beim Verbrennen der Mischung hervor. Eine Ersparnis an Trockenmasse gegenüber den bisherigen Darst.-Methoden schwedischer Zündhölzer tritt dadurch ein, dafs die mit Ca_2PbO_4 bereiteten Zündmischungen durch mechanische Anziehung von W. sehr voluminös werden, u. dafs infolge dessen beim Eintauchen der Hölzchen nur wenig Zündmasse hängen bleibt. (BIGw. **22.** 458—62; **23.** 30—31. Breslau.) Hefelmann.

W. H. Lever, J. D. Lever u. **E. G. Scott**, Port Sunlight. *Verbesserungen in der Extraktion von Öl oder Fett.* An Stelle von CS_2 wird Kohlenstofftetrachlorid zur Extraktion angewandt, welches minder gefährlich sein soll und das Öl in einem reineren Zustande zurückläfst. (EP. 18988. 26/11. 89.; JSI. **9.** 1137.) Bodländer.

Holde, *Über ein kautschukhaltiges Mineralöl.* Um Mineralölen eine dickflüssigere Beschaffenheit u. gröfsere Schlüpfrigkeit zu verleihen, werden dieselben zuweilen mit Kautschuk versetzt, wie bereits früher bekannt war. Eine vom Vf. unters. Probe zeigte im Reagensglase im durchfallenden Lichte bräunlichgelbe, im auffallenden Lichte grünblaue Färbung, war getrübt, durchscheinend und besafs nur schwachen Geruch und Geschmack nach Mineralöl; sie war fast breiig dickflüssig, klebrig und besonders stark hervortretend, fadenziehend. Die Viskosität bei 20°, bezogen auf Rüböl von 20° (Rüböl zu W. = 15 : 1) betrug 7,5, bei 110° 0,1. Durch starkes Erhitzen wurde die Viskosität stark erniedrigt. $D_{15,8}$. 0,904. Flammpunkt 178°, Zündpunkt 228°; Säuregehalt 0,01%; 50 ccm absoluter A. lösen von 25 ccm Öl 2 Volumprozente; l. in Bzn. und Ä. Ein Gemisch von 4 Tln. Ä. und 3 Tln. A. scheidet eine elastische, braune, kautschukartige M. aus. Der auf diese Weise abgeschiedene Kautschuk wurde zu 2% gefunden. Colemann (B. **4.** 812) setzt zur Erzielung dickflüssiger Schmieröle Mineralölen 1—2% Kautschuk zu. Vergleichende Reibungsverss. mit dem kautschukhaltigen Mineralöl u. dem von Kautschuk durch Ä.-A. befreiten Öle lieferten den Beweis, dafs letzteres sich in hohem Grade günstiger verhält: die Reibungskoeffizienten für die einzelnen Drucke gingen gegenüber ersterem ca. um die Hälfte zurück u. näherten sich dem des Rüböls. (MTBerl. **8.** 308—10.) Hefelm.

Bender, *Über die Löslichkeit der Mineralöle in Benzin.* Dunkle, vorwiegend deutsche Mineralöle bilden einige Zeit nach dem Lösen in Benzin einen Bodensatz, obwohl sie anfangs klar l. erscheinen. Über die Menge u. die Natur dieses Bodensatzes hat Vf. mit einer Reihe von Mineralölen verschiedener Provenienz Verss. angestellt. Das feine, nach dem Zusatz von Bzn. bemerkbare Pulver scheint anfangs in dem Öle gel. zu sein, da die in Bzn. nicht klar l. Öle aus der Lsg. in Petroleum, Bzl., CS_2, Terpentinöl oder Chlf. auch nach fünftägigem Stehen keinen Bodensatz bilden, u. helles Mineralöl den Bodensatz aus anderen Ölen in der Wärme l. u. ihn nach mehrtägigem Stehen nicht wieder ausscheidet. Die Menge der ausgeschiedenen M. scheint nur von der angewandten Ölmenge abhängig zu sein. Die vom Bodensatz einer Bznlsg. abgeheberte klare Fl. blieb nach Wochen, verd. oder konz., im Hellen wie im Dunkeln unverändert. Zur quantitativen Bestimmung des Bodensatzes benutzte Vf. gewogene Filter aus Asbestpapier mit 20% Lumpen. Das Trocknen geschah bei 100—110°. Öle mit viel Bodensatz, zwei Elsässer Mineralöle u. ein Elsässer Rohöl ergaben 1,8; 2 u. 1,8% Unl. Das Pulver erwies sich als kohlehaltig, schwarz-

braun, von kaum wahrnehmbarem Asphaltgeruch. D. > 1, F. über 110°, unl. in PAe., Bzn., Lg., wl. in Ä., zl. in Petroleum; ll. in CS_2, Bzl., Chlf. u. Ä.-Chlf.-Mischung (1 : 4). S und N waren nicht nachzuweisen. Das Pulver war somit Asphalt. Die durch Bzn. ausgeschiedenen Asphaltstoffe blieben auf H_2SO_4 (D. 1,530) ohne Einw. und färbten auch konz. H_2SO_4 erst in der Hitze gelb. Der Asphaltgehalt der Mineralöle erklärt sich vielleicht daraus, daſs Asphalt ein Oxydationsprodukt des Erdöles ist. Erdöle enthalten nach den Unterss. von ENGLER beträchtliche Mengen Asphalt, z. B. das von Pechelbronn 7—9,5%. JACOBSEN hatte schon 1869 vorgeschlagen, durch Zusatz leichter Petrolöle aus Teerölen Asphalt abzuscheiden. JACOBSEN wollte aus diesen Ölen den C mittels CS_2 entfernen, ein Verfahren, das vielleicht auch bei Mineralölen anwendbar wäre. (MTBerl. **8**. 311—16.) HEFELMANN.

M. Filsner, *Die Carbonisation der Wolle.* Vorliegende Arbeit enthält eine historisch-kritische Übersicht über die Carbonisationsverfahren seit der Entdeckung von GUSTAV KÖBER (1852). Die Carbonisation dient nicht mehr allein zur Darst. der Kunstwolle, sondern allgemein zur Reinigung der Wolle von Beimengungen pflanzlichen Ursprungs. Dieselbe geschieht, wie bekannt, durch Behandeln mit Mineralsäuren, $AlCl_3$ oder $MgCl_2$ u. Verkohlen durch nachfolgendes Erhitzen. Zumeist bedient man sich noch der H_2SO_4. Auch Wolle wird durch diese Säure etwas verändert. Eine unter allen Umständen einzuhaltende Konzentration ist nicht anzugeben, da nach den Verss. von DUCLAUX, LECHARTIER und RAULIN eine gewisse Beziehung zwischen der Säuremenge, der Trockentemperatur u. Trockendauer besteht. — In der Praxis verwendet man H_2SO_4 von 3—4° Bé und läſst die Ware ca. 12 Stunden im Bade. Schutzbäder zur Erhaltung der Integrität der Wolle, Alaunlsgg. sowie Zinnsalze, sind selbst bei Anwendung verd. Lsgg. zu verwerfen, da diese zu Fleckenbildung Veranlassung geben. Die völlige Entfernung des Säureüberschusses nach dem „Brennen" geschieht durch Ausschleudern und Neutralisieren mit Sodalsg., deren Konzentration 5° Bé nicht überschreiten darf; beim „Carbonisieren im Schweiſs" wird diese Operation zu einer sehr schwierigen, da die Schmutzteile zugleich mit beseitigt werden müssen. Die zweite Methode der Carbonisation, die „trockne", benutzt gasförmige HCl nach dem Patent von C. F. GADEMANN (1877). Das Verfahren besitzt den groſsen Übelstand, daſs Fleckenbildung fast unvermeidlich ist. Die Carbonisation geschieht in einem eisernen Cylinder, der durch gespannten Dampf auf 120—130° erwärmt wird; man arbeitet im luftverd. Raume, läſst das trockne Gas einige Zeit wirken u. saugt dann das Gas wieder ab. Die Neutralisation kann hier mit $CaCO_3$ erfolgen, da $CaCl_2$ ll. in W. ist. — $AlCl_3$ wird in praxi wenig verwendet, weil man behauptet, daſs neutrales $AlCl_3$ nicht zu erlangen sei. ROMAIN JOLY (1867) verwendet Lsgg. von 6—7° Bé, schleudert aus und erhitzt auf 130°. Ein Neutralisieren, das J. HERZFELD fälschlich vorschreibt, ist bei diesem Verf. unnötig. — $MgCl_2$, das A. FRANK 1877 in Vorschlag brachte, stellt sich zwar billiger als $AlCl_3$, doch ist andererseits wieder eine bedeutend höhere Temp. erforderlich. Die Farben werden, wie bei dem $AlCl_3$-Prozeſs, wenig angegriffen; indes die Wolle verliert an Walkfähigkeit und erhält, wie durch $AlCl_3$, einen eigentümlichen Griff. Carbonisation durch HF, welche auch vorgeschlagen worden ist, hält Vf. für unausführbar, ebenso das Verfahren von PLANTRON, welcher die pflanzlichen Verunreinigungen zers., dabei die im gemischten Gewebe enthaltenen Pflanzenfasern erhalten will. — Wolle kann in allen Stadien der Verarbeitung carbonisiert werden. Beim nachherigen Färben ist die Carbonisation durch saure Fll. bedenklich, und die Ware darf dann mit Fe nicht in Berührung kommen. Trockne Carbonisation vermeidet diesen Übelstand. Bei gefärbter Ware ist, wie bereits erwähnt, $AlCl_3$ das geeignetste Mittel. (DCh. **6**. 2—3.) HEFELM.

G. Bruylants, *Versuche über zufällige oder betrügerische Veränderungen an Papier und Schriftstücken.* Schon früher hatte Vf. die interessante Beobachtung ge-

macht, dafs trockenes Papier sich gegen J-Dämpfe anders verhält, als ein Papier, das nach dem Anfeuchten getrocknet ist. Wurde geleimtes u. satiniertes Papier teilweise angefeuchtet u. nach dem Trocknen J-Dämpfen exponiert, so nahmen die feucht gewesenen Stellen eine veilchenblaue Färbung an, während die mit W. nicht in Berührung gewesenen Stellen gelblich, resp. bräunlich gefärbt wurden. Ein scharfer Unterschied tritt auch dann noch hervor, wenn man das so behandelte Papier nunmehr ganz befeuchtet: die ehedem befeuchteten Stellen zeigen eine intensiv blauviolette Farbe, während das übrige Papier rein blau gefärbt ist. Vf. erwähnt, dafs sich mit Hilfe von W. allein auf diese Weise eine sympathetische Tinte herstellen läfst. Man schreibt mit W. auf getrocknetes Papier, trocknet die Schriftzüge ein u. bringt dieselben durch Joddämpfe zur Erscheinung; dieselben treten, wie erwähnt, auch nach dem Befeuchten des ganzen Papieres u. darauffolgender Einw. des J-Dampfes deutlich aus dem Untergrunde hervor. Nimmt man durch SO_2 die J-Färbung weg u. behandelt das Papier später wieder mit J-Dämpfen, so erscheinen die Schriftzüge in leserlicher Form. Auf diese Weise gelingt es, festzustellen, ob ein Papier feucht gewesen ist oder nicht, u. an welchen Stellen, was für forensische Zwecke von grofser Bedeutung sein kann.

Eine weitere Unters. bezweckte, festzustellen, ob ein Papier radiert worden war. Falls Gummi zum Radieren verwendet wird, ist es bei durchfallendem Licht bekanntlich leicht, eine Rasur zu erkennen, schwierig wird es dagegen, wenn Brotkrume als Radiermittel gedient hat, wie z. B. beim Radieren von Bleistiftschrift. J-Dämpfe geben auch hier charakteristische Rkk. Die radierten Stellen nehmen eine gelbbraune oder braunviolette Farbe an, jedenfalls eine dunklere Farbe als die nicht radierten, welche auch nach dem Befeuchten sich scharf von dem reinblauen Untergrund abhebt. Mit Gummi radierte Stellen zeigen besonders intensiv gefärbte Streifen, während mit Krume gewischte Papiere stets uniforme Färbungen liefern.

J-Dämpfe zeigen auch Schriftzüge an, welche man mittels eines stumpfen Gegenstandes, z. B. eines rund abgeschmolzenen Glasstabes auf Papier eindrückt. Die eingedrückten Stellen treten durch stärkere Färbung deutlich hervor. Vf. hat diese Beobachtung mit Erfolg dazu benutzt, radierte Bleistiftschrift durch J wieder augenfällig zu machen. Namentlich an der Rückseite des Papiers treten solche, im Spiegel gesehen, deutlich hervor. So regenerierte Schriftzüge können auch, wie üblich, kopiert werden. (RFa. **4.** 103—6. Löwen. Univ.) Hefelmann.

C. M. Martin, Washington. *Verbesserungen in betreff von Feuerlöschmitteln.* Ein Gemisch aus 60 Tln. NaCl, 30 Tln. „Natriumhyposulfat" (es ist wohl Hyposulfit gemeint, da $Na_2S_2O_6$ etwas kostspielig wäre, Ref.), 6 Tln. Salmiak, $^1/_2$ Tl. $MgCl_2$, $^1/_2$ Tl. CaO u. $^1/_2$ Tl. Fe_2O_3 wird bereitet, u. 3 Pfd. davon werden in einer Gallone W. „gelöst". In der Flamme sollen sich daraus sofort SO_2, NH_3 u. Cl_2 entwickeln, wodurch das Feuer augenblicklich erstickt wird. (EP. 17517. 4/11. 89.; JSI. **9.** 1129.) Bodländer.

Neue Bücher

bei der Redaktion eingegangen.

Ludwig Medicus, *Kurze Anleitung zur Technisch-chemischen Analyse. Übungsbeispiele zum Gebrauche beim Unterricht in chemischen Laboratorien.* Tübingen 1891. H. Laupp'sche Buchhandlung.

A. Velde, W. Schauf, V. Löwenthal u. **J. Bechhold**, *Bechhold's Handlexikon der Naturwissenschaften und Medizin.* Zweite Lieferung. Frankfurt am Main. M. H. Bechhold.

Schlufs der Redaktion: den 3. Febr. 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band I. No. 9. 25. Februar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Vivian B. Lewes, *Über gasförmige Beleuchtungsmittel* (Forts. zu **91.** I. 302). Je teurer die Cannelkohle im Laufe der Zeit wird, um so mehr wird man genötigt, auch andere Kohlen zur Gaserzeugung zu verwenden, deren Destillationsprodd. keine so grofse Leuchtkraft haben, wie die der Cannelkohle. Dadurch wird man gezwungen, ein immer gröfseres Augenmerk auf die Methoden zu legen, durch die das Gas carburiert, mit Körpern von höherem Leuchtvermögen imprägniert wird. Von den Methoden, bei denen das Gas erst kurz vor der Verbrennung, also am Brenner selbst carburiert wird, ist die Albo-carbonmethode die beste, bei welcher durch die Hitze des Brenners Naphtalin verdampft und mit dem Gase mitgerissen wird. Die Verwertung der Teerbestandteile zur Erhöhung der Leuchtkraft ist durch den Dinsmoreprozefs am besten gelungen. Eine andere Methode zur Erhöhung der Leuchtkraft des Gases ist die von Lewis T. Wright vorgeschlagene, bei welcher in die Retorte während der Dest. Paraffin eingeführt wird. Das geschieht aber erst, nachdem die Dest. eine Zeit lang stattgefunden hat; denn zuerst hat das entwickelte Gas eine genügende Leuchtkraft, und erst später nimmt der Gehalt an leuchtenden Bestandteilen ab, wie die folgenden, von Wright ausgeführten Bestimmungen der Zus. des aus einer gewissen Kohle, die 6 Stdn. zur Vergasung erforderte, entwickelten Gases ergaben:

	Zeit nach Beginn der Destillation			
	10 Min.	1 St. 30 Min.	3 St. 25 Min.	5 St. 35 Min.
H_2S	1,30	1,42	0,49	0,11
CO_2	2,21	2,09	1,49	1,50
H_2	20,10	38,33	52,68	67,12
CO	6,19	5,68	6,21	6,12
CH_4	57,38	44,03	33,54	22,58
Leuchtende Bestandteile	10,62	5,98	3,04	1,79
N_2	2,20	2,47	2,55	0,78

Würde das Paraffin gleich zu Beginn eingeführt werden, so würde das Gas dasselbe nicht unzersetzt mitreifsen können, weil es an schweren KW-stoffen „gesättigt" ist, während der zuletzt in gröfseren Mengen entwickelte Wasserstoff mehr Paraffin mitreifsen kann, da sein „Lösungsvermögen" für schwer flüchtige KW-stoffe bezogen auf Luft = 1, fast 3,5 ist, während das des gewöhnlichen Kohlengases nur 1,5 beträgt. — Ein ferneres Mittel, die Leuchtkraft des Gases zu erhöhen, beruht darauf, es mit carburiertem Wassergas zu vermischen. Zur Carburierung von Wassergas sind mehrere Methoden in Anwendung, die von Löwe, Springer, Flannery und Van Steenbergh vorgeschlagen wurden. Die Carburierung geschieht durch Erhitzen des Gases mit Paraffinöl oder mit den Prodd., die aus den Rauchgasen der Hochöfen u. bei der Koksbereitung gewonnen werden. Diese Prodd. enthalten Phenole, die für sich erhitzt, kein Gas von hoher Leuchtkraft geben, sondern in niedere KW-stoffe und Kohle zerfallen. Werden sie aber mit Kohle erhitzt, so findet die Rk. statt:

$$C_6H_5.OH + C = C_6H_6 + CO,$$

und das so erhaltene Bzl. ist das wertvollste Material, um die Leuchtkraft der Gase

zu erhöhen. In ähnlicher Weise erfolgt die Umsetzung der Cresole zu Toluol u. CO. Um ein Gas von 16 Kerzen auf 17,5 Kerzen zu bringen, kann man es mit Cannelkohle erhitzen oder mit carburiertem Wassergas vermischen. Im ersteren Falle sind die Kosten aber fünfmal so hoch, als bei Anwendung von VAN STEENBERGH's carburiertem Wassergas, und die Kosten des letzteren werden noch mehr sinken, wenn man allgemeiner als Carburierungsmittel die öligen Prodd. verwendet, die aus den Abzugsgasen der Hochöfen oder der Koksöfen gewonnen werden können. Schon jetzt entnimmt die Furnace Gases Compagny drei oder vier schottischen Eisenwerken die Rauchgase aus den Hochöfen u. sammelt die öligen Prodd. aus denselben, indem sie die Gase durch ein mehrere Meilen langes System von Röhren leitet, deren Durchmesser von 6 Fuſs allmählich auf 18 Zoll abnimmt. Dabei wird auſser dem Öle — 25 000 Gallonen wöchentlich aus täglich 60 Millionen Kubikfuſs Gas — Ammonsulfat und CO in beträchtlicher Menge gewonnen. Wenn erst durch allgemeinere Einführung von carburiertem Wassergas als Anreicherungsmittel für Leuchtgas ein gröſserer Absatz der öligen Prodd. für Carburierungszwecke gesichert ist, werden dieselben in jeder beliebigen Menge zu billigen Preisen zu erhalten sein. Die Gefahren für die Gesundheit aus der Einführung von Wassergas in das Leuchtgas dürfen nicht überschätzt werden, weil z. B. die Anreicherung des Londoner Gases mit demselben, dessen Gehalt an CO nur von 5 auf 8,25 erhöhen würde, eine Menge, die auch in vielen Sorten aus Cannelkohle gewonnenen Leuchtgases enthalten ist, ohne zu Schädigungen der Gesundheit geführt zu haben. Durch den Geruch kann carburiertes Wassergas ebenso leicht erkannt werden als Leuchtgas, so daſs also keine Gefahr vorliegt, daſs man dasselbe, ohne es zu merken, in gröſseren Mengen einatmen könnte. (Society of Arts, Cantor Lecture; ChN. **63**. 32—33 u. 40—4[illegible])

BODLÄNDER.

J. Biel, *Über die Verwendung des Refraktometers für praktische Zwecke.* Die Ermittelung des Lichtbrechungsvermögens von Fll. scheint von immer gröſserer Bedeutung für die analytische Praxis zu werden. HOLDE (**90**. II. 1054) verwendet dieselbe für die Unters. von Schmiermaterialien, MUTER für diejenige von Fetten u. Ölen im allgemeinen. Vf. empfiehlt den Apparat von PULFRICH (**88**. 315) u. beschreibt die Handhabung desselben, um dann in einer Tabelle eine groſse Anzahl von Messungen niederzulegen bei Aceton, Essigäther, A., Anilin, W., Balsamen, Bz., Chlf., Glycerin, Guajacol, Kreosot, ätherischen u. fetten Ölen, Terpentinöl, Petroleum und Vaseline. (PRu. **30**. 1—5. 17—21. St. Petersburg. Lab. v. LOUIS GERCKE.)

HEFELMANN.

A. E. Richardson, *Das spezifische Gewicht einer Flüssigkeit, eine Funktion des Siedepunktes u. Molekulargewichtes.* Der Vf. meint, daſs die spez. Gewichte der Fll. miteinander und dem Molekulargewichte vergleichbar seien, indem man die Temperaturen bestimmt, bei dem dieselben = 1 werden. Diese Temperaturen hat der Vf. durch Extrapolation aus den von THORPE angegebenen Zahlen über die Ausdehnung von Fll. zwischen 0° und ihrem K. bestimmt, unter der — unbewiesenen und unwahrscheinlichen — Annahme, daſs die Interpolationsgleichungen der Form $V = 1 + at + bt^2 + ct^3$ auch über den K. der Fll. hinaus Geltung haben. Der Vf. hat nur solche Körper in Betracht gezogen, deren D. gröſser als 1 ist, und die „Temperaturen der Einheit von D.“ steigen bis 736° u. 792°, während K. nur 101,[illegible] bezw. 172,9° ist, die direkten Bestimmungen von D. also nur so weit reichen. Aus der Zusammenstellung der so erhaltenen Zahlen mit dem Molekulargewichte, der D. und dem K. will der Vf. eine gewisse Proportionalität der vier Gröſsen ableiten, aber in Wirklichkeit sind die Abweichungen von den vermeintlichen Regeln so überwiegend und von so groſsem Umfange, daſs ein solcher Schluſs aus den bisherigen Ergebnissen unzulässig erscheint. (ChN. **63**. 58—60.) BODLÄNDER.

J. W. Brühl, *Über die Bestimmung des spezifischen Gewichts zähflüssiger Su*[illegible]

stanzen. Man verwendet ein Pyknometer mit Tubus am Halse, füllt, indem man die Fl. mit der Luftpumpe in eine Pipette saugt, die Pipette in den Pyknometerhals einsetzt und am Tubus mit der Luftpumpe saugt. Zu beziehen von C. Desaga in Heidelberg. (B. **24.** 182—83. 26/1. [14/1.] Heidelberg.) Wagner.

Organische Chemie.

L. Claisen und **E. Hori**, *Über eine Synthese der Akonitsäure.* Oxalessigester geht durch eine konz. Lsg. von Kaliumacetat unter Wasseraustritt und Verseifung einer Estergruppe in Akonitoxalsäuretriäthyläther über.

$$\begin{array}{l}COOC_2H_5\\ |\\ CH_2\\ |\\ CO\\ |\\ COOC_2H_5\end{array} + \begin{array}{l}COOC_2H_5\\ |\\ CH_2\\ |\\ CO\\ |\\ COOC_2H_5\end{array} = C_2H_5OH + \begin{array}{l}COOC_2H_5\\ |\\ CH\\ |\\ CO\\ |\\ COOC_2H_5\end{array}\begin{array}{l}COOC_2H_5\\ |\\ CH\\ \|\\ C\\ |\\ COOH\end{array} + 2H_2O.$$

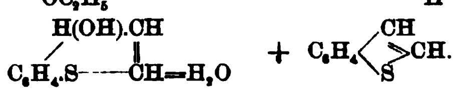
Der Vorgang entspricht dem Übergang von Acetonoxalester in Oxytoluylsäure (**90.** I. 262). *Akonitoxalsäure* ist ein glycerindickes Liquidum, $(C_{14}H_{17}O_9)_2Ba + 2H_2O$, Nädelchen, wl. in W., $(C_{14}H_{17}O_9)_2Pb$, swl. in W., Nädelchen aus verd. A. (Vergl. Loven **90.** I. 215, Buchner **90.** I. 34.) (B. **24.** 120—27. 26/1. [10/1.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) Wagner.

L. Claisen, *Notiz über die Verseifbarkeit organischer Säureäther durch essigsaure Alkalien.* Durch Einw. von Kaliumacetatlösung auf Oxalessigester wird der Tri- und nicht, wie zu erwarten war, der Tetraäthyläther der Akonitoxalsäure gebildet (siehe vorst. Ref.). Auch Oxaläther selbst wird durch 1 Mol. Kaliumacetat in wss. Lsg. auf dem Wasserbade verseift zu äthyloxalsaurem Kalium. (B. **24.** 127—28. 26/1. [10/1.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) Wagner.

William Johnstone, *Zusammensetzung des Butterfettes.* Eine sicher unverfälschte Butter enthielt 85,68—86,25% unl. Fettsäuren, und der Vf. will gefunden haben, daſs diese Butter eine reine chemische Verb. der Formel: $C_3H_5\begin{cases}C_{18}H_{33}O_2\\ C_{16}H_{31}O_2\\ C_{10}H_{19}O_2\end{cases}$, also ein gemischtes Triglycerid sei der Palmitinsäure, Caprinsäure u. der Isoölsäure, welcher die — einigermaſsen unklare — Konstitution: $\left.\begin{array}{l}C_{13}H_{25}O\\ C_4H_7O\end{array}\right\}CH_2$ zukommen soll. Dieses Triglycerid ist nach der Ansicht des Vfs. in jeder Butter enthalten u. auſserdem noch in solchen Sorten mit mehr unlöslichen Fettsäuren ein Triglycerid der „Nondecatylsäure", $C_3H_5(C_{19}H_{37}O_2)_3$ oder das gemischte Triglycerid dieser und der Önanthylsäure, $C_3H_5(C_{19}H_{37}O_2)_2C_7H_{14}O_2$. Ölsäure oder Stearinsäure seien in keiner unverfälschten Butter enthalten, und wenn man die letztere zu entdecken „glücklich genug ist", so ist damit ein sicherer Beweis geliefert, daſs eine Verfälschung vorliegt. Durch welche Unterss. der Vf. zu diesen überraschenden Ergebnissen gekommen ist, wird in der anscheinend nur vorläufigen Mitteilung nicht angegeben. (ChN. **63.** 56.) Bodländer.

W. Autenrieth, *Über einige Derivate des Acetals und Acetons.* Im Anschluſs an frühere Versuche **88.** 92 berichtet Vf. über allerdings bisher erfolglose Verss. zur Darst. von Thiophenkörpern z. B. nach:

$$C_6H_5.S.CH_2.CH<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + H_2O = C_6H_5.S.CH_2.C<^{O}_{H} + 2C_2H_5OH$$



Thiophenylacetat, $C_6H_5.S.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, aus Monochloracetat und Natrium... mercaptid im Wasserbade, Öl, K. 273°; Thiäthylacetat, $C_2H_5.S.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ analog gewonnen, fl., F. 168—170°; *Phenoxylacetat*, $C_6H_5.O.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, ... erst bei 160°, Öl, K. 254—256°; *Thiophenylaceton*, ist schon von OTTO u. Rö... **90.** I. 760 u. von DELISLE (**90.** II. 1006) beschrieben, sein Phenylhydrazin krystalli... aus A. und schm. bei 86—87°.

Den Thiophenylacetessigester (**90.** I. 760) konnte Vf. nicht erhalten, es ent... stets Phenyldisulfid. (B. **24.** 159—66. 26/1. [12/1.] Freiburg im Br. BAUMA... Laboratorium.) WAGE...

W. Autenrieth, *Zur Kenntnis einiger substituierten Sulfonale.* Vf. besch... Äthylsulfonsulfonal, St. **23.** 2226, Phenylsulfonsulfonal und Chlorsulfonal, alle... werden durch Kalilauge leicht verseift. Bei Tierverss. zeigten sich die Verbb. ... hypnotisch wirksam.

Phenylsulfonsulfonal, $CH_2(SO_2C_6H_5)C(SO_2C_2H_5).CH_3$, aus Thiophenylaceton ... Äthylmerkaptan u. Oxydation, Blättchen aus A., F. 127—128°, unl. in W.; Chl... *sulfonal*, $CH_2.Cl.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_3$, aus Chloraceton, Äthylmerkaptan u. Oxyda... Blättchen, F. 78—79°, wl. in k. W., zll. in h. W., A., Ä., Chlf., Thiophenylace... und Phenylmerkaptan vereinigen sich zum Phenylmerkaptol des Thiophenylacet... $CH_2(C_6H_5).C(SC_6H_5)_2.CH_3$, kubische Krystalle aus A., F. 54—55°, ll. in A., Ä., ... in W. (B. **24.** 166—72. 26/1. [12/1.] Freiburg i. B. BAUMANN's Lab.) WAGNER...

S. Gabriel, *Bromhaltige Amine aus der Fettreihe.* Das vom Vf. früher (**88.** II... mitgeteilte Verfahren zur Umwandelung organischer Haloidderivate in primäre A... hat sich auch in einer Anzahl weiterer Fälle als brauchbar erwiesen. Von den ... diesem Verfahren gewinnbaren Verbb. beanspruchen vor allem diejenigen ei... wisses Interesse, welche aus Phtalimidkalium und einem Überschusse von Äthyl... bez. Trimethylenbromid hervorgehen. Dies sind: *β-Bromäthylphtalimid*, $(C_8H_4O_2)$... $CH_2.CH_2Br$ u. *γ-Brompropylphtalimid*, $(C_8H_4O_2)^{II}N.CH_2.CH_2.CH_2Br$, sowie die ... ihnen durch Spaltung hervorgehenden Basen *β-Bromäthylamin*, $NH_2.CH_2.CH_2Br$ ... *γ-Brompropylamin*, $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2Br$.

I. *β-Bromäthylphtalimid* und *γ-Brompropylphtalimid*. Unter ähnlichen ... dingungen, wie sie früher für die Äthylverb. angegeben sind, wird der Propylkö... durch Kaliumhydrat in *γ*-Oxypropylphtalimid, $(C_8H_4O_2)^{II}N(CH_2)_3.OH$ (F. 75°) ... gewandelt. Durch Kaliumsulfhydrat entstanden *Äthylmerkaptophtalimid* u. *Pr... merkaptophtalimid* (F. 75—77°, bez. 46—48°). Aus ihnen wurden durch Spaltung ... HCl die ersten Amidomerkaptane der Fettreihe, nämlich *β-Amidoäthylmerkap...* $NH_2.CH_2.CH_2SH$, u. *γ-Amidopropylmerkaptan*, $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2SH$, in Form ... Chlorhydrate (F. 70—72°, bez. 69°) erhalten. Das Äthylmerkaptophtalimid läßt ... durch Eisenchlorid zu dem entsprechenden Disulfid, $[(C_8H_4O_2)^{II}N.C_2H_4.S]_2$ (F. 1... oxydieren, aus welchem salzsaures *Diäthylamidodisulfid*, $(NH_2.C_2H_4.S)_2.2HCl$ (F. ... entsteht.

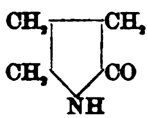
Durch einfache Umsetzung gegen Rhodankalium und Selencyankalium wu... gewonnen: *β-Rhodan-*, bez. *β-Selenocyanäthylphtalimid* vom F. 110°, bez. 120° ... *γ-Rhodan-*, bez. *β-Selenocyanpropylphtalimid* vom F. 96—98°, bez. 100°. Ähnlich das Rhodanäthyl mit Kaliumhydrat Diäthylsulfid liefert, gehen jene Körper in Phtalylverbb. diamidierter Dialkyldisulfide(-diselenide) über, aus welchen durch ... handlung mit HCl die Chlorhydrate des Diamidodiäthyl(propyl)disulfids u. Diam... diäthyl(propyl)diselenids entstehen:

$[NH_2(CH_2)_2S_2(CH_2)_2NH_2]_2.2HCl$ (F. 200°),
$[NH_2(CH_2)_2Se_2(CH_2)_2NH_2]_2.2HCl$ (F. 188°),
$[NH_2(CH_2)_3S_2(CH_2)_3NH_2]_2.2HCl$ (F. 218—219°),
$[NH_2(CH_2)_3Se_2(CH_2)_3NH_2]_2.2HCl$ (F. 170°).

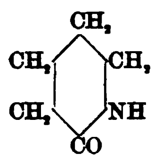
Einw. des Anilins führt zu den Phtalylverbb. des *Äthylenphenyldiamins* u. *Trimethylenphenyldiamins*, welche bei 99—100°, bez. 87—89° schm. Die daraus abgeschiedenen freien Diamine $NH_2(CH_2)_2NH.C_6H_5$, bez. $NH_2(CH_2)_3NH.C_6H_5$ sind starke Basen und sd. bei 262—264°, bez. bei 277°. Als Nebenprodd. treten die Diphtalylverbb. (F. 211°, bez. 144—145°) der beiden Triamine *Diäthylenphenyltriamin* $(NH_2.C_2H_4)_2N.C_6H_5$ und *Ditrimethylenphenyltriamin*, $(NH_2.C_3H_6)_2N.C_6H_5$ auf, von denen ersteres über 300° sd. und ebenfalls eine starke Base ist.

Einwirkung des Natriummalonesters führt zum *β-Phtalimidoäthylmalonester*, $(C_8H_4O_2)''N(CH_2)_2CH(CO_2C_2H_5)_2$, und zum *γ-Phtalimidopropylmalonester*, $(C_8H_4O_2)''N(CH_2)_3CH(CO_2C_2H_5)_2$ (F. 46—48°), welche bei der Behandlung mit HCl in Chloräthyl, CO_2, Phtalsäure und *γ-Amidobuttersäure* (Piperidinsäure), $NH_2(CH_2)_3CO_2H$, bez. *δ-Amidovaleriansäure* (Homopiperidinsäure), $NH_2(CH_2)_4CO_2H$, zerfallen. Diese beiden Amidosäuren verwandeln sich bei der Dest. unter Wasserabspaltung in die Basen *Pyrrolidon* (F. 25—28°, K. 245°) (I) u. Piperidon (SCHOTTEN's Oxypiperidin) (II).

I



II



Läßt man statt des Na-Malonesters Na-Alkylmalonester auf Brompropylphtalimid einwirken, so verläuft die Rk. in analoger Weise, u. auf diesem Wege sind schließlich verschiedene δ-Amido-α-alkylvaleriansäuren, $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CHX.COOH$, und daraus β-Alkylpiperidone, $CH_2<{CH_2-CHX \atop CH_2-NH}>CO$, erhalten worden.

II. *β-Bromäthylamin* und *γ-Brompropylamin*. Bei den zu beschreibenden Umsetzungen der beiden bromierten Amine handelt es sich um den Ersatz eines Amidwasserstoffes, nämlich um die Bildung der bromierten Körper der Formel $Br(CH_2)_2NHX$, bez. $Br(CH_2)_3NHX$, in welchen durch X die Komplexe $(CSNH_2)(CONH_2)(CSeNH_2)(COC_6H_5)(COCH_3)$ u. CSSH bezeichnet werden sollen. Die Körper der angegebenen Konstitution geben teils sofort und freiwillig, teils unter gewissen Bedingungen die Elemente des HBr ab und verwandeln sich dabei in Verbb., in welchen eine ringförmige Atomgruppierung anzunehmen ist.

Einw. des Benzoylchlorids auf Bromäthylamin führt zum *Bromäthylbenzamid*, $Br(CH_2)_2NH.CO.C_6H_5$ (F. 105—106°), das bei schnellem Auflösen sich in *bromwasserstoffsaures μ-Phenyloxazolin*, $\begin{matrix}CH_2.O\\CH_2.N\end{matrix}>C.C_6H_5.HBr$, umlagert, aus welchem die freie Base (K. 242—243°) durch Alkali gefällt u. mit Wasserdämpfen abgeblasen werden kann. Dieses Oxazolin geht durch Eindampfen mit überschüssiger HBr in das ursprüngliche Bromäthylbenzamid zurück und wird durch überschüssige HCl in *β-Chloräthylbenzamid* (F. 102°) verwandelt. Mit äquimolekularen Mengen HCl u. HBr erhält man dagegen unter Aufnahme von W. *β-Amidoäthylbenzoat* eine ölige, wasserlösliche Base, deren Salze sämtlich krystallisieren. Ganz die entsprechenden Verbb. werden mit Benzoylchlorid aus β-Brompropylamin erhalten, nämlich *β-Brompropylbenzamid* (F. 92—93°) *(β,μ)-Methylphenyloxazolin* (K. 243—244°), *β-Chlorpropylbenzamid* (F. 72—73°) u. *β-Amidopropylbenzoat*, eine wasserlösliche, ölige Base.

Nach dem Verhalten des Bromäthylbenzamids durfte man erwarten, daß Bromäthylacetamid in *μ-Methyloxazolin* übergehen werde, was in der That der Fall zu sein scheint. Die Base kann dem vorigen entsprechend unter Aufnahme von W. in *Amidoäthylacetat*, $NH_2.CH_2.CH.O.CO.CH_3$, übergehen.

Bei Einw. äquimolekularer Mengen von Bromäthylaminbromhydrat u. Rhodankalium erhält man eine Verbindung von der Zus. des Bromäthylthioharnstoffes, $BrC_2H_4NH.CSNH_2$, welche indes das Bromhydrat einer Base $C_3H_6N_2S$ ist. Letztere schm. bei 84—85° und soll *Äthylen-ψ-thioharnstoff* genannt werden. Bei Oxydation

mit Bromwasser wird sie in *Taurocarbaminsäure*, $SO_3H.CH_2.CH_2.NH.CO.NH_2$, übergeführt. Die Entscheidung über die Formel des ψ-Thioharnstoffes soll noch dahingestellt bleiben, obwohl Vf. unter den verschiedenen Formeln folgende vorzuziehen scheint, $\begin{matrix} CH_2.S \\ CH_2.NH \end{matrix}\!\!>C:NH$, mit welcher auch das Verhalten der Base gegen Jodmethyl übereinstimmt, durch welches sie in *Methyläthylen-ψ-thioharnstoff* (I) übergeführt wird. Diese Verb. ist ein stark basisches Öl, das durch Oxydation *Methyltaurin* liefert. Eine mit der vorhergehenden isomeren Base erhält man durch Verb. von freiem Bromäthylamin mit Methylsenföl.

Das Verhalten des γ-Brompropylaminbromhydrats gegen Rhodankalium ist demjenigen des Bromäthylamins durchaus analog, man erhält den *Trimethylen-ψ-thioharnstoff* (II), welcher mit dem Trimethylenthioharnstoff von LELLMANN u. WÜRTHNER isomer ist. Das Bromhydrat des β-Brompropylamins, $CH_3.CHBr.CH_2.NH_2$, gibt mit Rhodankalium den *Propylen-ψ-thioharnstoff* (III), ein stark alkal., in W. l. Öl.

$$\text{I}\quad \begin{matrix} CH_2.S \\ CH_2.N(CH_3) \end{matrix}\!\!>C:NH \qquad \text{II}\quad CH_2\!<\!\begin{matrix} CH_2-S \\ CH_2-NH \end{matrix}\!\!>C:NH \qquad \text{III}\quad \begin{matrix} CH_3.CH.S \\ CH_2.NH \end{matrix}\!\!>C:NH$$

Durch Bromwasser wird der Propylen-ψ-thioharnstoff zu β-*Methyltaurocarbaminsäure*, $\begin{matrix} CH_3.CH.SO_3H \\ CH_2.NH.CONH_2 \end{matrix}$, oxydiert, aus dem durch Spaltung mit HCl β-*Methyltaurin* gewonnen wird. Die Methylierung des Propylen-ψ-thioharnstoffs führt zum *Methylpropylen-ψ-thioharnstoff*, einer öligen, in W. ll. Base, welche sich durch Oxydation und Spaltung mit HCl in (βv)-*Dimethyltaurin* überführen läßt.

Die Bromhydrate von β-Bromäthylamin, sowie von β- und γ-Brompropylamin setzen sich mit Selencyankalium zu Bromhydraten selenhaltiger Basen um, welche als Alkylen-ψ-selenharnstoffe betrachtet u. in einer den obigen S-Verbb. entsprechenden Weise formuliert werden müssen (vgl. die obigen Formeln). Es sind dies *Äthylen-*, *Propylen-* u. *Trimethylen-ψ-selenharnstoff*.

Aus den Salzen der drei bromierten Amine gehen durch Einw. von Kaliumcyanat drei starke O-haltige Basen hervor, nämlich *Äthylen-*, *Propylen-* u. *Trimethylenharnstoff*, deren Formeln gegeben sind, wenn man in den obigen Formeln II u. III, sowie in der vorausgehenden Formel des Äthylen-ψ-thioharnstoffs S überall durch O ersetzt.

Durch Einw. von Kaliumhydrat u. Schwefelkohlenstoff auf Bromäthylaminbromhydrat entsteht das μ-*Merkaptothiazolin* (I), welches durch Bromwasser zu Ammoniak, Schwefelsäure u. Taurin, $SO_3H.CH_2.CH_2NH_2$, oxydiert wird. Durch Einw. von Jodmethyl auf die alkal. Lsg. des Merkaptothiazolins erhält man den Methyläther, $C_3H_4NS_2.CH_3$, eine bei 216—217° sd. Base von chinolinähnlichem Geruche, welche durch Oxydation in Methansulfosäure und Taurin übergeführt wird, also die Methylgruppe am Schwefel enthält. Auf analogem Wege wurden aus dem β-, bez. γ-Brompropylamin und Schwefelkohlenstoff erhalten (μ, β)-*Merkaptomethylthiazolin* (II) und μ-*Merkaptopenthiazolin* (III).

$$\text{I}\quad \begin{matrix} CH_2.S \\ CH_2.N \end{matrix}\!\!\geqslant C.SH \qquad \text{II}\quad \begin{matrix} CH_3.CH.S \\ CH_2.N \end{matrix}\!\!\geqslant C.SH \qquad \text{III}\quad CH_2\!<\!\begin{matrix} CH_2.S \\ CH_2.N \end{matrix}\!\!\geqslant C.SH.$$

Die F. der drei Verbb. sind in derselben Reihenfolge 106—107°, 82° und 13[illegible]. Das Merkaptopenthiazolin wird durch Bromwasser zu γ-*Amidopropylsulfosäure*, $CH_2\!<\!\begin{matrix} CH_2.SO_3H \\ CH_2.NH_2 \end{matrix}$, einem Homologen des Taurins oxydiert.

Die weiter oben beschriebene Entstehung von Alkylen-ψ-thioharnstoffen aus den [b]romierten Aminen und Rhodankalium läfst sich durch die Annahme erklären, dafs [zu]nächst Bromalkylharnstoffe sich bilden, und erst aus ihnen durch Umlagerung die [Al]kylenharnstoffe hervorgehen, z. B.

$$\begin{matrix} CH_3.CHBr \\ \;\;\;\;\;\; | \\ \;\;\;\;\;\; CH_2NH_2.HBr \end{matrix} + KSCN - KBr = \begin{matrix} CH_3.CHBr \\ \;\;\;\;\;\; | \\ \;\;\;\;\;\; CH_2.NH.CS.NH_2 \end{matrix} =$$

$$\begin{matrix} CH_3.CH.S \\ \;\;\;\;\;\; | \\ \;\;\;\;\;\; CH_2.NH \end{matrix} > C : NH.HBr .$$

[Die]se Annahme einer intermediären Bildung von Bromalkylharnstoffen mufste eine [St]ütze finden, wenn es gelang, Harnstoffe mit einem ungesättigten Radikal, z. B. Allyl[th]ioharnstoff, durch Anlagerung von HBr in das Bromhydrat eines Alkylen-ψ-thio[har]nstoffs überzuführen. Der Vers. hat in der That ergeben, dafs die Umlagerung [de]s Allylthioharnstoffs in Propylen-ψ-thioharnstoff (ψ-Thiosinnamin) durch HBr oder [H]Cl möglich ist. Im Anschlufs an diese Beobachtungen wurde dann auch das Ver[ha]lten von Substitutionsprodukten des Allylthioharnstoffs gegen rauchende HCl bei [10]0° geprüft, wobei sich folgendes ergab:

Die symmetrischen Monoalkylthiosinnamine der Formel $CH_2 : CH.CH_2.NH.CS.$ [N]HX, in welcher X = Methyl, Äthyl, Propyl, Amyl, Phenyl, o-Tolyl, α-Naphtyl deutet, wurden umgelagert in isomere ψ-Thioharnstoffe. Während aber für die aus [de]m Allylthioharnstoff selbst und für die aus den bromierten Aminen darstellbaren [ψ]-Harnstoffe nach dem Verhalten ihrer Methylderivate die Diimidoformel I, bez. II [z]u bevorzugen ist, kommt den aus den genannten Alkylallylthioharnstoffen erhält[lic]hen ψ-Harnstoffen aus analogen Gründen die Amidoformel III zu.

$$\text{I}\quad \begin{matrix} CH_3.CH.S \\ \;\;\;\;\;\; | \\ \;\;\;\;\;\; CH_2.NH \end{matrix} > C : NH \qquad \text{II}\quad \begin{matrix} CH_2.S \\ | \\ CH_2.NH \end{matrix} > C : NH \qquad \text{III}\quad \begin{matrix} CH_3.CH.S \\ \;\;\;\;\;\; | \\ \;\;\;\;\;\; CH_2.N \end{matrix} \gg C.NHX .$$

[Au]ch Dialkylthiosinnamine der Formel $CH_2 : CH.CH_2.NH.CS.NXY$ lagern sich um [in] isomere Basen, denen begreiflicherweise nur die Formel III (statt NHX ist darin [N]XY zu substituieren) zugeschrieben werden kann.

Schliefslich wurden noch die den Alkylthiosinnaminen nahestehenden Alkylallyl[su]lfosemicarbazide, $CH_2 : CH.CH_2.CS.NH.NHX$, auf ihr Verhalten gegen rauchende [H]Cl geprüft. Die Verss. ergaben, dafs auch in diesen Fällen isomere Basen ent[st]ehen, welche *Alkylpropylen-ψ-sulfosemicarbazide* genannt worden sind. (MBerl. 1890. [1]5—28. Dezember [4/12.*].) Sachsse.

Tissier, *Trimethyläthylamin* $(CH_3)_3{\equiv}C{-}CH_2NH_2$. Vf. erinnert daran, dafs er [di]ese Verb. u. verschiedene ihrer Salze bereits im April 1889 der chemischen Gesell[sch]aft in Paris vorgelegt und die Absicht ausgesprochen habe, den entsprechenden [A]mylalkohol durch Diazotierung des Amins darzustellen. Er beansprucht daher die [Pri]orität vor Freund, welcher dieselben Resultate erst drei Monate später veröffent[li]cht hat. Aufserdem bespricht Vf. die Darstellung des A. $(CH_3)_3{\equiv}C{-}CH_2.OH$, [w]elchen man ebenso wie den entsprechenden Aldehyd und den Trimethylessigsäure[ä]ther durch Reduktion eines Gemenges von Trimethylessigsäure und ihres Chlorids [d]urch Natriumamalgam erhält. (BPar. [3.] 5. 49. 20/1. [26/12.* 90.].) Sachsse.

Behal u. Choay, *Vermeintliches Isomere des Chloralimids.* Dieser einstweilen [(C. 9]0. II. 94) als Parachloralimid bezeichnete Körper schm. bei 146—147° und hat die [F]ormel $C_6Cl_9N_3H_4$. Er wurde erhalten durch Einw. von Brom in der Wärme auf [Ch]loralimid in Chloroformlsg. Die Verb. zers. sich in Berührung mit $PtCl_6H_2$, in[de]m sie ein Drittel ihres Stickstoffes als Ammoniumplatinchlorid verliert und eine [V]erb. von der Formel $C_4Cl_6H_4N_2O$ bildet, welche bei 151° schm. Diese Verb. ist

schwach basisch und l. sich in wss. Säuren, aufserdem hat sie Alkoholfunktion und giebt ein bei 210° schm. Monobenzoylderivat. Behandelt man die Verb. $C_4Cl_6H_4N_2O$ in alkohol. Lsg. mit Silberoxyd, so zers. sie sich in N, CO_2, CNH, NH_3 u. Silberacetat. Beim Erhitzen bis zum F. im luftleeren Raume verlieren 2 Mol. der Verb. ein Mol. NH_3 u. geben eine Verb. von der Formel $C_8Cl_{12}N_3H_5O_2$, welche bei 198—200° schm. und keine alkohol. Funktion mehr hat. Erhitzt man endlich den letzteren Körper über 200° im luftleeren Raume, so entsteht bei 136—137° schm. Trichloracetamid. (BPar. [3.] **5.** 50. 20/1. [26/12. 90.*].) SACHSSE.

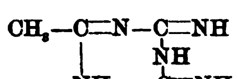
Nikolaus P. Braikoff, *Synthese von Pyrrolderivaten.* Eine Wiedergabe der bereits in Gemeinschaft mit C. PAAL (**90.** I. 216) publizierten Arbeit. (Sitz.-Ber. Physik. Med. Soc. Erlangen 1890. Heft **22.** 141—58.) PROSKAUER.

H. W. Wiley, *Fichtenhonigtau und Fichtenhonig, nebst Bemerkungen über die Natur der rechtsdrehenden Körper im Honig.* Dem Vf. wurde eine Probe Fichtennektar (honey-dew), welcher tropfenweise von Fichtennadeln gesammelt worden war, zugesandt und gleichzeitig eine Probe Honig, für dessen Bereitung den Bienen (im Winter) keine andere honigliefernde Pflanze zu Gebote stand, als eben dieselben Fichten, von denen der Nektar stammte. Der Nektar war rechtsdrehend u. enthielt 54,41% W., 17,44% Invertzucker, 8,16% Rohrzucker u. 19,99% eines rechtsdrehenden Körpers von $[\alpha]_D$ ca. 105°. Da der Nektar rechtsdrehend war, so hielt es der Vf. für möglich, dafs auch der daraus bereitete Honig Rechtsdrehung besäfse. Die Untersuchung ergab aber eine etwas stärkere Linksdrehung, als gewöhnlich dem Honig zukommt, u. zur Erklärung kann angenommen werden, dafs die Bienen den rechtsdrehenden Bestandteil des Nektars durch Inversion in einen linksdrehenden verwandelten, oder dafs vielleicht die Bienen den Honig doch aus anderen unbekannt gebliebenen Quellen sammelten. Im Anschlufs daran bespricht der Vf. die Beobachtungen von AMTHOR u. STERN (**89.** II. 944) u. von RAUMER (**89.** II. 1023) über natürlichen rechtsdrehenden Honig und hebt hervor, dafs bisher in Amerika noch kein unverfälschter Honig Rechtsdrehung zeigte. (AmCh. **13.** 24—29; Chem. Lab. of the Dep. of Agric.) BODLÄNDER.

Carl Haaf, *Zur Kenntnis der Guanamine.* Die Bildung der Guanamine, welche nach M. NENCKI (B. **7.** 776. 1584; **9.** 228) durch Erhitzen der Guanidinsalze mit den einbasischen Fettsäuren auf 220—230° entstehen, wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$(C_nH_{2n}O_2CN_3H_5)_2 = C_{n+2}H_{2n+3}N_5 + 4NH_3 + 2C_nH_{2n}O_2 + CO_2.$$

Die Konstitutionsformel des Acetoguanamins ist z. B.



Dargestellt waren bis jetzt: 1. *Formoguanamin,* $C_3H_5N_5$, dünne, zugespitzte Nadeln, an den Spitzen oft büschelig verzweigt aus Natronlauge, vierseitige, gestreifte Pyramiden aus W. 2. *Acetoguanamin,* sechsseitige, längliche Tafeln aus Natronlauge, rhombische Tafeln aus W. 3. *Butyroguanamin,* viereckige, rechtwinklige Tafeln, resp. kuglige Krystalle. 4. *Isobutyroguanamin,* spitze Rhomboeder oder Prismen mit beiden Rhomboedern. 5. *Isovaleroguanamin,* weifse, rhombische Nadeln aus W., fein gestreifte Nadeln aus Natronlauge. 6. *Caproguanamin,* quadratische Pyramiden aus W. oder Natronlauge, oft Zwillinge. — Die Guanamine sind leicht krystallisierende, schwache Basen u. geben mit Säuren u. mit Metallsalzen schön krystallisierende Verbb. Da schon 1—2 g eines Guanidinsalzes einer flüchtigen Fettsäure genügen, um das entsprechende Guanamin zu erhalten, so lassen sich Fettsäuren sofort durch Überführung in ihr Guanamin erkennen. Zur Vervollständigung der homologen Reihe dieser Basen stellte Vf. dar: 1. *Propioguanamin,* $C_5H_9N_5$ (bräunt sich gegen 300°, ohne F., rundliche, den Hefepilzen ähnliche

Körner aus Natronlauge, Pyramiden von quadratischem Habitus aus W., l. in h. W., A.), erhalten aus propionsaurem Guanidin durch Erhitzen (220—230°). 2. *Önanthoguanamin*, $C_9H_{17}N_5$ (F. 130°, rhombische Tafeln und Stäbchen aus Natronlauge oder W., wl. in W., ll. in A.), erhalten aus önanthsaurem Guanidin durch Erhitzen (236°; 1 Stde.) unter Auftreten von nach Zimt riechenden Dämpfen. Die Guanamine der Caprylsäure u. der Caprinsäure zu erhalten, gelang nicht, u. wäre demnach die Anwendung des Guanidins zur Erkennung der Fettsäuren nur bei den eigentlichen Fettsäuren bis zu sieben Kohlenstoffatomen, wie sie bei der Gärung der Eiweifsstoffe auftreten, möglich. (Jpr. [2.] **43**. 75—85. 27/12. 90. Bern. Lab. v. Prof. Nencki.) Wachter.

Saint-Pierre, *Tetraphenylmethan.* Vf. hat eine Verb. von dieser Zus. erhalten, indem er Brombenzol auf die Kaliumverb. des Triphenylmethans $(C_6H_5)_3CK$ einwirken liefs. Der erhaltene KW-stoff. schm. bei 217° und ist in sd. A. und Ä. beinahe unl., ll. dagegen in Bzl. u. Chlf. Durch Chromsäure wird er in essigsaurer Lsg. kaum angegriffen. (BPar. [3.] **5**. 49. 20/1. [26/12.* 90.].) Sachsse.

Eduard Fabini, *Der Farbstoff der roten Carbolsäure* (III). (C. **91**. I. 356.) Die Lsg. des reduzierten Cu in absol. Phenol, welche bei vollkommenem Abschlufs der atmosphärischen Einw. erhalten wird, ist gelblich-braun und ohne Neigung, den roten Farbstoff zu bilden. Schüttelt man einen Teil dieser Lsg. mit W., so scheiden sich hellbraune Flöckchen aus, welche in A., Ä. etc. unl. sind. Die diese Verb., *Diphenylkupfer*, $(C_6H_5)_2Cu$, enthaltende Carbolsäure mit etwas NH_3 u. H_2O_2 versetzt, färbt sich binnen weniger Stdn. intensiv karmoisinrot. Wird der Farbstoff entfernt, indem man ihn durch W. abscheidet u. mit Ä. schüttelt, so erscheinen die zurückbleibenden Flöckchen Diphenylkupfer quantitativ nicht verringert, wohl aber dunkler gefärbt. Die Dunkelfärbung ist nicht etwa auf noch adhärierenden Farbstoff zurückzuführen und durch eine Veränderung der Kupferverb. (zu Phenylkupfer oder Phenylür) bedingt. Die Wirk. des Metalls bei der Farbstoffbildung läfst sich auch in der Weise demonstrieren, dafs man 10 ccm Carbolsäure, $^1/_2$ Tropfen NH_3 und etwas H_2O_2 mischt und erwärmt. War die Carbolsäure metallfrei, so bleibt sie ungefärbt, meist aber nimmt sie infolge eines Metallgehaltes eine gelbliche oder rötlichgelbe Färbung an. Bringt man eine Messerklinge in die erhitzte Mischung, so sieht man alsbald von derselben blaurote Streifen abfliefsen. (PP. **24**. 41. 18/1.) Proskauer.

Karl Elbs, *LXXIV. Quantitative Untersuchung von Reduktionsprozessen.* Zur Beobachtung u. Messung des Verlaufes von Reduktionsvorgängen diente folgende Methode: ein elektrischer Strom (Stromquelle: 2—4 Bunsenelemente) durchfliefst ein Galvanometer u. einen Zersetzungsapparat, welcher mit der zu reduzierenden Substanz (saure oder alkal. Lsg.) gefüllt ist; die Anode ist durch eine Thonzelle von der Kathode geschieden und letztere mit einer Vorrichtung zum Messen des sich entwickelnden Wasserstoffes versehen. Aus der Stromstärke läfst sich der in der Zeiteinheit gelieferte Gesamtwasserstoff berechnen, und giebt die Differenz aus beiden Werten die Menge des zur Reduktion verbrauchten Wasserstoffes. Menge u. Gehalt der Lsg., Temperatur, Stromstärke und Stromdichte an den Elektroden lassen sich leicht feststellen u. verändern. Zu den Verss. dienten Nitrophenole, als Elektroden blanke Platinbleche. Beobachtet wurde stets 3 Stunden mit Ablesungen von 5 zu 5 Minuten. Als Lösungsmittel dienten W. u. A. von verschiedenem Prozentgehalt. Beispiel: Lösungsmittel: W., 1 l Lsg. enthält $^1/_{100}$ Grammmol. = 1,39 g o-Nitrophenol, 2 Grammmol. = 196 g H_2SO_4; J = 0,380 Amp.; t = 21,5°. In 1 Stunde wurde Wasserstoff: a. geliefert: 160,1 ccm; b. entwickelt: 90,1 ccm; c. verbraucht: 70,0 ccm = 43,7 %. Als Reduktionsprodukte entstanden: o-Amidophenol und eine braunrote Substanz, welch' letztere vielleicht ein intermediäres Reduktionsprod. ist. Solch' intermediäre Produkte lieferten noch o-p-Dinitrophenol u. Pikrinsäure, nicht aber p-Nitro-

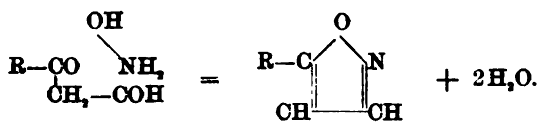
phenol u. Pikraminsäure, $C_6H_2(OH)(NH_2)^1(NO_2)_2^{4,6}$. Die Reduktionsfähigkeit ist in alkal. Lsg. gröſser als in saurer; doch sind die Ergebnisse nicht vergleichbar, da nur in der verd. Schwefelsäure an der Elektrode Wasserstoff im Entstehungszustande sich unmittelbar abscheidet, in der Natronlauge dagegen Natrium. o-Nitrophenol wird am leichtesten reduziert, dann folgt p-Nitrophenol, o-p-Dinitrophenol, schlieſslich Pikrinsäure, deren oxydierende Wirkung auf naszierenden Wasserstoff etwa halb so groſs ist, wie die des o-Nitrophenols unter gleichen Umständen; wider Erwarten nimmt also die Reduktionsfähigkeit mit der Anzahl der Nitrogruppen ab. (Jpr. [2.] **43**. 39—46. 27/12. 90. Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Hermann Hähle, *III. Über m-Nitro-p-amidophenol und einige seiner Derivate.* Beim Eintragen von Diacetyl-p-amidophenol (F. 150—151°, farbl. Blätter aus W.) (1 Tl.) in kleinen Portionen in rote rauchende Salpetersäure (1½ Tle.; Eiskühlung) erhält man Nitrodiacetyl-p-amidophenol, $C_6H_3(OCOCH_3)(NHCOCH_3)(NO_2)$, F. 146 bis 147°, schwefelgelbe Prismen aus verd. A.), welches sowohl mit Alkalien als auch mit Säuren in Nitro-p-amidophenol, $C_6H_3(OH)(NO_2)(NH_2)$, (F. 148°, dunkelrote Prismen mit grünem Flächenschimmer aus A. u. Ä., ferner l. in W., Chlf.; aus W. mit einem Mol. Krystallw.), übergeführt wird. Letzteres ist nicht identisch mit dem von HÜBNER (A. **210**. 381) aus m-Nitrobenzoyl-p-amidonitrophenol durch Abspaltung von m-Nitrobenzoësäure gewonnenen Körper. — Derivate: 1. Chlorhydrat, farbl. Blättchen oder Prismen; Zers. in die Komponenten durch W. u. Wärme. 2. Phenolkaliumverb., dunkle Nadeln, Spaltung in die Komponenten durch Säuren. 3. Tetramethylammoniumverb., dunkelviolette Prismen mit grünem Flächenschimmer; ll. in A., W.; erhalten mittels wss. Lsg. von Tetramethylammoniumhydroxyd. 4. Nitro-p-anisidin, $C_6H_3(OCH_3)(NO_2)(NH_2)$ (F. 123°, dunkelrote Prismen aus W. und A). 5. Nitro-p-acetanisidid (F. 115°, orangegelbe Prismen, ll. in A., Ä. etc.). — Da das betr. Nitroamidophenol durch Diazotierung u. Erhitzen (bei um 30—40 mm erhöhten Atmosphärendruck) mit absolutem A. in m-Nitrophenol, $C_6H_4(OH)^1(NO_2)^3$ (F. 95—96°, gelbe Prismen) übergeht, so liegt m-Nitro-p-amidophenol, $C_6H_3(OH)^1(NO_2)^3(NH_2)^4$, vor, und ist demnach der HÜBNER'sche Körper o-Nitro-p-amidophenol. Nitrodiazophenolchlorid (verpufft bei 126—129°) giebt mit Dimethylanilin u. Resorcin pfirsichblütrote, resp. braunrote Farbstoffe. — Weitere Derivate: 6. m-p-Diamidophenol, $C_6H_3(OH)(NH_2)_2$ (F. 167—168° unter Zers., farbl., mikrosk. Prismen), mittels Sn und HCl; Oxydation an der Luft zu braunem Farbstoff, der sich in Salzsäurekarmoisinrot löst. 7. m-Nitro-p-jodphenol, $C_6H_3(OH)(NO_2)J$ (F. 156°, gelbe Nadeln aus W., wl. in k. W.), erhalten aus Nitrodiazophenolchlorid mit Jodwasserstoff. Die Phenolkaliumverb. krystallisiert in orangeroten Prismen, giebt mit $AgNO_3$ scharlachrote Silberverb., u. letztere mit Jodäthyl das m-Nitro-p-jodphenetol, $C_6H_3(OC_2H_5)(NO_2)J$ (F. 63,5°, hellgelbe Nadeln, ll. in Alkohol, Äther). 8. m-Nitro-p-jodphenylacetat, $C_6H_3(OCOCH_3)(NO_2)J$ (F. 107,5°, K. 260° unter Zers., gelbl. Nadeln aus verd. A.), erhalten aus Nitrojodphenol u. Essigsäureanhydrid. (Jpr. [2.] **43**. 62—75. 27/12. 90. Dresden. Org. chem. Lab. d. techn. Hochschule. Prof. R. SCHMITT.) WACHTER.

Julius Stieglitz, *Über Benzochinoncarbonsäuren.* Auſser der Trimethylchinoncarbonsäure konnte bisher keine andere Benzochinoncarbonsäure dargestellt werden. Da aber bisher nur die Darst. solcher Säuren aus ihren Äthern versucht wurde, bei denen die Carboxylgruppe direkt am Benzolring haftet, also von β-Ketonsäuren, wollte der Vf. das Verhalten solcher Äther, die von γ- oder δ-Ketonsäuren abgeleitet sind, prüfen u. stellte durch Behandlung von Chloranil mit Natriummalonsäureäther den *p-Dichlorchinondimalonsäureäther*, $C_6Cl_2O_2\left(CH<{CO_2C_2H_5 \atop CO_2C_2H_5}\right)_2$, dar. Derselbe wurde nur in 10% der theoretischen Ausbeute erhalten u. bildet hellgelbe Nadeln; in Alkalien ist er ll. mit tief violetter Färbung, wobei der Wasserstoff des Malonsäureradikals durch die Alkalimetalle ersetzt wird. Durch Reduktionsmittel entsteht

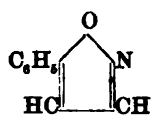
p-Dichlorhydrochinondimalonsäureäther, $C_6(OH)_2Cl_2\left(CH<^{CO_2C_2H_5}_{CO_2C_2H_5}\right)_2$, weifse Nadeln vom F. 160—161°. Durch Behandlung der Chinonverb. mit alkoh. NH_3 bildet sich *p-Diamidochinondimalonsäureäther*, $C_6(NH_2)_2O_2\left(CH<^{CO_2C_2H_5}_{CO_2C_2H_5}\right)_2$, F. 159—160°. Bei kurzer Behandlung des Dichlorchinondimalonsäureesters mit überschüssiger Natronlauge werden die Carboxylgruppen und ein Chloratom abgespalten, und so entsteht *p-Chlorhydroxychinon*, $C_6(OH)H_2ClO_2$, und bei längerer Behandlung mit Natronlauge bildet sich *p-Dihydroxychinon*, identisch mit dem von NIETZKI und LOEWY dargestellten Präparat (vgl. NIETZKI u. SCHMIDT, **88**. 1381). Hierdurch ist die p-Stellung der beiden Chloratome in den oben beschriebenen Verbb. bewiesen. — Die Ersetzung der Malonsäuregruppen durch Wasserstoff führte den Vf. zu einer bisher noch nicht abgeschlossenen Unters. über die durch Einw. von Natriummalonsäureester auf Dibromchinonterephtalsäureester entstehenden Prodd. Für die Darst. der letztgenannten Verb. giebt der Vf. eine vereinfachte Methode an. (AmCh. **13**. 79—92. Chem. Lab. Clark Univ.) BODLÄNDER.

L. Claisen und **R. Stock**, *Über die Einwirkung des Hydroxylamins auf den Benzoylaldehyd $C_6H_5.CO.CH_2.CHO$.* Bekanntlich erzeugt Hydroxylamin aus 1-3-Diketonen Isoxazole:



Analog reagieren 1-3-Ketoaldehyde $R.CO.CH_2.COH$. Als erstes Prod. entsteht z. B. Benzoylaldehydmonoxim, $C_6H_5.CO.CH_2.CH:NOH$, welches durch Wasserabspaltung, je nach Umständen, in Cyanacetophenon, $C_6H_5.CO.CH_2.CN$, oder in Phenylisoxazol übergeht. Letzteres ist weniger beständig als das Isoxazol aus Diketonen, alkohol. $NaOC_2H_5$ spaltet schon in der Kälte zum Na-Salz des Cyanacetophenons.

Oxim des Benzoylaldehyds, $C_9H_9NO_2$; aus dem Aldehyd u. Hydroxylaminchlorhydrat in kalter (0°) konz. Lsg., Prismen aus h. Bzl., F. 86—87°, ll. in A., Methylalkohol, Ä., Chlf., wl. in Lg., CS_2, zll. in h. W. u. h. Bzl. Läfst man den Aldehyd auf Hydroxylaminchlorhydrat in der Wärme, besonders bei Ggw. überschüssigen Ätznatrons einwirken, so wird *Cyanacetophenon* gebildet, dieselbe Verb. entsteht aus dem Oxim beim Erwärmen mit Acetanhydrid, intermediär entsteht vielleicht das Isoxazol u. die Cyanverb. erst beim Behandeln des Reaktionsprod. mit Natronlauge. *Phenylisoxazol* entsteht beim Behandeln des Oxims:



mit Acetylchlorid, in der Kälte K. 246—248, F. 32 bis 33°, ll. in A.

Läfst man endlich die Einw. zwischen Aldehyd und Hydroxylaminsalz zwar in neutraler Lsg., aber in der Wärme vorgehen, so bildet sich nach:

$$2C_9H_8O_2 + 3NH_2(OH) - 4H_2O = C_{18}H_{17}N_3O_3$$

eine Verb., Nädelchen aus sd. Amylacetat, wl. oder unl. in A., Ä., Lg., Aceton, Chlf., Bzl, Essigester, F. 197—198°, deren Konstitution aufzuklären bleibt.

Salicyloxim wird durch Acetylchlorid nicht in Isoxazol verwandelt; es entsteht Salicylamid. (B. **24**. 130—39. 26/I. [10/1.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

A. Goldzweig u. **A. Kaiser**, *Über einige Oxyketone aus Fettsäuren und Phenolen.* Nach NENCKI (**90**. I. 585) entstehen auf gleiche Weise wie aus Essigsäure auch aus Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure beim Erhitzen mit Phenolen u. Chlorzink

Oxyketone. Letztere verhalten sich, falls sie mindestens zwei benachbarte Hydroxyle im aromatischen Kern enthalten, gebeizten Stoffen gegenüber wie Farbstoffe, bezüglich welcher von der badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen Patente genommen wurden. Vff. beschreiben folgende in den Patentschriften nicht erwähnte Verbb.: 1. *Propionylphenol*, $HO.C_6H_4.COC_2H_5$ (F. 148°, farbl. Nadeln oder rhombische Prismen aus h. W.; färbt sich an der Luft strohgelb, wl. in k. W., sehr ll. in A., Ä.; reduziert ammoniakal. Silberlsg. in der Kälte), erhalten durch Erhitzen (bis 155°) von 2 Tln. Chlorzink, 1 Tl. Propionsäure u. 1,5 Tln. Phenol u. Behandeln der blutroten Schmelze mit W. u. Tierkohle. Das Propionylphenol wird beim Schmelzen mit Ätzkali in Phenol u. p-Oxybenzoësäure gespalten u. ist demnach eine p-Verb. Derivate: a. Dibromid, $C_9H_8Br_2O_2$ (F. 100°, schwach-gelbe Blättchen aus verd. A.); b. Nitroprodukt, $HO.C_6H_2(NO_2)_2.COC_2H_5$ (F. 180°, gelbe Krystalle aus h. W., ll. in h. W., A., Ä., Alkalien), mittels rauchender Salpetersäure; c. *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{16}N_2O$ (F. 80°, hellgelbe Blättchen aus verd. A., ll. in A., Ä., Bzl.; fast unl. in W., sehr unbeständig), mittels Essigsäure u. Phenylhydrazin. 2. *Propionylresorcin*, $C_6H_3(OH)_2CO.C_2H_5$ (F. 95°, schwach rosagelbe Nadeln aus h. W.; ll. in A., Ä., Bzl.; durch Fe_2Cl_6 dunkelrote Färbung der Lsg.), erhalten aus Chlorzink (2 Tle.), Propionsäure (1 Tl.) und Resorcin (1 Tl.) durch Erhitzen bis zur Entwickelung kleiner Dampfbläschen; Stellung der Seitenketten aus dem gleichen Verhalten gegen Fe_2Cl_6 wie Acetylresorcin wahrscheinlich: OH : OH : COC_2H_5 = 1 : 3 : 4. Derivat: *Resopropiophenylazon*, $C_6H_3(OH)_2.C:(N_2HC_6H_5).C_2H_5$ (F. 115°, Krystalle sehr unbeständig, färbt sich schon bei gewöhnlicher Temp. rot-braun-schwarz, ll. in A., Ä., Bzl.), erhalten mittels Phenylhydrazin, reduziert schon in der Kälte FEHLING'sche Lsg. 3. *Propionylhydrochinon*, $C_6H_3(OH)_2CO.C_2H_5$ (F. 92°, silberweiſs glänzende Nadeln aus h. W., ll. in A., Ä., wss. Alkalien), erhalten aus Propionsäure (1 Tl.), Chlorzink (2 Tle.) u. Hydrochinon (1 Tl.) durch Erhitzen bis zum Sieden (190°). Verhalten: eine wss. Lsg. giebt mit Fe_2Cl_6 gelbrote Trübung. Derivat: *Phenylazon*, $C_{15}H_{16}N_2O_2$ (F. 100°, ll. in A., Ä., reduziert alkal. Cu- u. Ag-Lsgg. in der Kälte). 4. *α-Oxynaphtyläthylketon (Propionyl-α-Naphtol)*, $HO.C_{10}H_6.CO.C_2H_5$ (F. 81°, blaſsgelbe Blättchen aus Ä. oder A.; mit Fe_2Cl_6 violette bis braunschwarze Färbung der alkoh. Lsg.), erhalten aus Propionsäure (75 g), Chlorzink (100 g) u. α-Naphtol (145 g) durch Erhitzen. Derivate: a. *Phenylazon*, $HO.C_{10}H_6.C(N_2HC_6H_5).C_2H_5$ (F. 128°, zitronengelbe Krystalle, l. in A., Ä.; wl. in h. W.); b. *Propionyl-α-naphtolazobenzol*, $C_6H_5N{=}N{-}C_{10}H_5.OH{-}COC_2H_5$ (F. 110°, gelbrote Krystallkrusten, l. in A., Ä., Alkalien, verpufft nicht beim Erhitzen), mittels Diazobenzolchlorid (9%ige Lsg.) u. alkal. Lsg. des Ketons. 5. *α-Oxynaphtylpropylketon (Butyrylnaphtol)*, $HO.C_{10}H_6.CO.C_3H_7$ (F. 78°, graue seidenglänzende Nadeln von angenehmem, aromatischen Geruch aus Ä.), erhalten aus normaler Buttersäure, Chlorzink und α-Naphtol. 6. *α-Oxynaphtylisopropylketon*, $HO.C_{10}H_6.CO.CH(CH_3)_2$ (F. 79°, blaſsgelbliche, aromatisch riechende Krystalle, l. in A., Ä.), aus Isobuttersäure, α-Naphtol und Chlorzink beim Erhitzen nicht über 170°. (Jpr. **43**. 86—98. 27/12. 90. Bern. Lab. von Prof. NENCKI.) WACHTER.

Heinrich Schulz, *Über das Hydrazinhydrat.* Eine ausführl. Veröffentlichung der bereits in Gemeinschaft mit TH. CURTIUS (**91**. I. 141) publizierten Arbeit, welche die Darst. von Hydrazinhydrat aus Diammoniumsalzen, Verss. über das Diamid u. über die Verbb. des Hydrazins mit Halogenwasserstoffsäuren behandelt. Hinzuzufügen wäre noch, daſs sich das Hydrazinhydrat mit allen Indikatoren, auſser Phenolphtaleïn, titrieren läſst. Der Farbenumschlag bei letzterem ist nicht scharf genug, um zu Titrationen benutzt werden zu können. Bei Kochenille u. Methylorange ist der erhaltene Farbenton etwas tiefer, als beim Ammoniak; am besten war Lackmus. (Sitz.-Ber. Physik. Med. Soc. Erlangen. 1890. Heft **22**. 88—117.) PROSKAUER.

Arthur Hutchinson, *Über die Reduktion der aromatischen Amide.* Benzamid wird bekanntlich durch Na-Amalgam in saurer Lsg. zu wenig Benzaldehyd und viel

Benzylalkohol reduziert. Aliphatische Amine scheinen unter gleichen Umständen nicht reduziert zu werden. Vf. fand, daſs alle aromatischen Säureamide, bei welchen das Carboxyl der Süure unmittelbar am Benzolkern sitzt, zu Alkoholen reduziert werden, also o-Toluylsäure, Salicylsäure, p-Oxybenzoë- und Anissäure, nicht aber Phenylessigsäure und Zimmtsäure. Übrigens entstehen neben den Alkoholen noch kompliziertere Substanzen, die nicht näher unters. wurden. In alkalischer Lsg. entstehen vorzugsweise die komplizierten Produkte. Aus Anisamid wurden erhebliche Mengen von Anisil erhalten, aus Benzamid und o-Toluylamid hydrierte Amide, *Dihydrobenzamid*, $C_6H_7CONH_2$, Blättchen aus W. oder wenig A., F. 152—153°, und *o-Dihydrotoluylamid*, $CH_3.C_6H_6.CO.NH_2$, F. 155—156°, ll. in h. W. u. A., wl. in Ä. (B. **24**. 173—78. 26/1. [12/1.] Würzburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. Hantzsch, *Die Bestimmung der räumlichen Konfiguration stereoisomerer Oxime.* Bekanntlich sehen HANTZSCH und WERNER (**90**. I. 370) die Ursache der Isomerie gewisser Hydroxylaminderivate — Oxime — in geometrischen Ursachen, so zwar, daſs das Hydroxyl z. B. in den isomeren Benzaldoximen bald dem Phenylrest, bald dem Methinwasserstoff näher stehe:

I	II
$C_6H_5.CH$ $HO.N$	$C_6H_5.CH$ $N.OH.$

Zweifelhaft blieb bisher einigermaſsen, ob Formel I dem Benzaldoxim oder dem Isobenzaldoxim entspräche, dies um so mehr, als BECKMANN die leichte Bildung von Nitril aus Isobenzaldoxim bestritt. Verf. teilt nun die Methoden mit, nach denen sowohl für raumisomere Aldoxime als auch für solche Ketoxime die Konfiguration der Atome auf grund seiner erwähnten theoretischen Voraussetzungen bestimmt werden kann.

I. *Konfiguration der raumisomeren Aldoxime. (Nach Verss. von C. Hoffmann.)* Isomere Aldoxime liefern bei gewöhnlicher Temperatur Acetylderivate; die der α-Reihe sind bekannt, die der β-Reihe sind jetzt neu aufgefunden. Während die Oxime selbst durch Spuren von HCl etc. in β-Verb. übergehen, werden die Acetyl-β-oxime durch diese Reagenzien in α-Verbb. verwandelt, verhalten sich also hierin wie die Carbanilidoprodd. Vf. hält diesen leichten Übergang für unvereinbar mit den von BECKMANN vertretenen Strukturformeln:



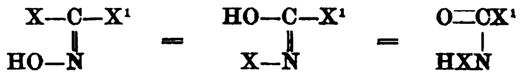
Die isomeren Acetylverbb. werden durch NaOH oder NH_3 glatt zu den ursprünglichen Oximen verseift. Alkalicarbonate indessen verwandeln, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erhitzen die β-Acetylderivate in Essigsäure und Nitrile, während die α-Acetylderivate, wenn auch langsamer als durch freies Alkali, zu α-Aldoximen verseift werden. Die β-Acetylderivate können natürlich nicht mit Acetylchlorid etc. dargestellt werden, man muſs mit eben zureichender Menge von Acetanhydrid versetzen, bis zur Lsg. schütteln oder vorsichtig erwärmen, dann sofort abkühlen, durch Reiben die Ausscheidung beschleunigen, sofort absaugen und eventuell mit Bzl. waschen. Man kann aus A. oder Ä. umkrystallisieren, das fertige Prod. ist ziemlich beständig. Zur Bestimmung der Konfiguration eines unbekannten Aldoxims kann man das Verfahren abkürzen. Man löst etwas Oxim in wenig Acetanhydrid, schüttelt mit Eiswasser, filtriert eventuell u. fügt überschüssige feste Soda zu. Hierdurch wird ein Öl abgeschieden, welches ein in NaOH unl. Nitril ist, wenn ein β-Oxim vorlag, und welches ein in NaOH beim Erwärmen l. α-Acetylderivat ist, wenn α-Oxim vorlag.

II. *Konfiguration raumisomerer Ketoxime. (Nach Versuchen von A. Miolati.)*

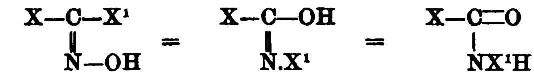
Nach Beckmann (**87.** 957; **89.** II. 138) lagern sich Ketoxime durch ein Säuregemisch in die isomeren Säureanilide um.

$$\substack{X\\X^1}>C{=}NOH \;=\; \substack{X\\O}>C{-}NHX^1.$$

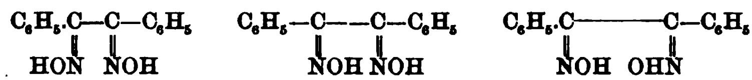
Sind X und X^1 identisch, so kann nur ein Anilid entstehen, anders wenn X und X^1 verschieden, neben $\substack{X\\O}>C{-}NHX^1$ kann auch $\substack{X^1\\O}>C{-}NHX$ entstehen. Thatsächlich werden stereoisomere Ketoxime verschieden umgelagert. Vf. denkt sich den Verlauf der Rk. unter anfänglicher Bildung der tautomeren Säureamide nach:



und



wobei natürlich angenommen wird, daſs das Hydroxyl mit dem räumlich nächstliegenden Radikal den Platz wechselt. Ganz glatt verläuft allerdings die Umlagerung bei beiden Oximen selten, meist wird nur eins — das stabile — glatt umgelagert, das labile giebt zwar vorherrschend das zugehörige Anilid, aber auch mit der Natur der Verb. wechselnde Mengen des zur stabilen Verb. gehörenden Anilids. Eben dadurch wird aber die Beckmann'sche Umlagerung nicht nur ein Mittel um die Konfiguration, sondern auch um die Stabilität zu beurteilen. Was letztere betrifft, so ist das Oxim des Tolylphenylketons $C_6H_5{-}\underset{HON}{\overset{}{C}}{-}C_6H_4.CH_3$ beständiger als das isomere, das Hydroxyl wendet sich zum Phenyl, nicht zum substituierten Phenyl, und gleiches gilt für die Chlorbenzophenonoxime. Umgekehrt liegt der Fall beim p-Methoxybenzophenon. Das Verhalten der Acetylderivate entspricht dem. Vf. schlägt vor, dies bei der Nomenclatur zu berücksichtigen und als α-Ketoxime die Isomeren mit Nachbarstellung des Hydroxyls u. nicht substituierten Phenyls etc. u. als β-Verb. die mit Nachbarstellung des Hydroxyls zum substituierten Phenyl etc. zu bezeichnen. Für die Benzildioxime ergeben sich hiernach die Bezeichnungen:



α-α-Oxim $\quad$ α-β-Oxim $\quad$ β-β-Oxim.

Die zur Bestimmung der räumlichen Konfiguration dienenden Rkk. sind zwar verschieden, insofern als die Ketoxime ohne die Zwischenstufe eines Nitrils in substituierte Amide übergehen u. insofern als beide Aldoxime dasselbe Amid geben (aus α-Benzaldoxim sollte Formanilid entstehen), bei beiden typischen Rkk. ist aber stets das Gesamthydroxyl des Oxims und nie der Hydroxylwasserstoff allein beteiligt. Hierin liegt ein gewichtiges Argument gegen die **90.** II. 343 von V. Meyer und Auwers vertretenen Formeln. (B. **24.** 13—31. 26/1. [29/12. 90.] Zürich.) Wagner.

A. Hantzsch, *Die Konfiguration asymmetrischer Oxime ohne Stereoisomerie.* Von den meisten asymmetrischen Oximen liegt nur eine einzige Form vor, u. zwar entspricht dieselbe einer bestimmten Raumformel (über den Nachweis vorst. Ref.), ist also nicht ein gleichmolekulares Gemisch der beiden Konfigurationen. Die α-Konfiguration liegt, als unter diesen Verhältnissen stabiler, vor bei aromatischen Aldoximen, wird labil bereits bei deren Carbonsäuren, zeigt sich ausnahmsweise bei den Thiophenderivaten u. fehlt ganz in der Fettreihe. Im allgemeinen scheint jedes

Alkyl die Labilität der β-Verb. zu erhöhen, wenn es in das Molekül eines aromat. Oxims eintritt; die rein aliphatischen Oxime sind, wie es scheint, stets β-Verbb. Ist das Alkyl unmittelbar mit dem aromatischen Oxim verbunden wie beim Acetophenonoxim, so existiert nur das α-Oxim, steht es in entfernter Beziehung — als Substituent, wie im p-Methylbenzophenonoxim — so existiert die β-Verb. zwar noch, wird aber labil. Merkwürdigerweise stellt das einzige beobachtete o-Anisaldoxim, $C_6H_4(OCH_3).CH:NOH$, wie überhaupt die aromatischen o-substituierten Aldoxime wahrscheinlich die α-Verb. dar.

Vom Thiophenaldoxim fehlt die α-Verb. vorläufig noch, bei der Phenylglyoxylsäure, $C_6H_5.CO.COOH$, sind zwei, dem Benzaldoxim sehr ähnliche Oxime darstellbar, die β-Verb. ist die beständigere, das analoge Thienylglyoxylsäureoxim ist nur als β-Verbindung bekannt. Vom Thienylphenylketoxim (Seite 408) sind bekanntlich beide Formen bekannt, so daſs der Thiophenring jedenfalls unter Umständen dem Hydroxylkern benachbart sein kann. (B. **24.** 31—36. 26/1. [29/12. 90.] Zürich.)

WAGNER.

A. Hantzsch, *Über Oxime von Aldehyden und α-Ketonsäuren.* (Vgl. Seite 405.) 1. *Über aromatische Aldoxime und ihre Acetylderivate.* α-Acetylbenzaldoxim,

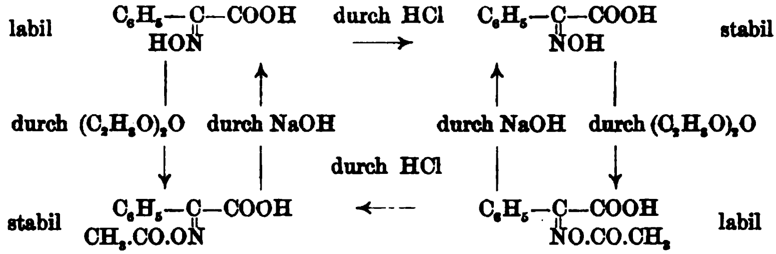
$$\begin{array}{l} C_6H_5-C-H \\ H_3O.CO.C-\overset{\|}{N} \end{array}$$

, Öl aus Acetanhydrid u. α-Benzaldoxim bei gewöhnlicher Temp., Alkalien verseifen zu α-Oxim ohne Nitrilbild. Acetylchlorid erzeugt die Verb. aus α-Oxim auch, aber die frei werdende HCl bildet zugleich β-Oximchlorhydrat, welches später auch zum Teil durch Acetylchlorid in α-Acetyloxim übergeführt wird, zum Teil aber in Benzonitril. Noch komplizierter muſs die BECKMANN'sche Mischung (Eg., Acetanhydrid u. HCl) wirken. β-Acetylbenzaldoxim,

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH \\ \qquad\quad \overset{\|}{N}.OC.OCH_3 \end{array}$$

, sechsseitige Säulen, F. 55—56°, ll. in A., zll. in Bzl., zwl. in Ä., am besten aus h. Xylol krystallisierbar, Darst. (Seite 405). Alkalien verseifen quantitativ zu β-Oxim, Alkalicarbonate zu Benzonitril; Säuren etc., Acetylchlorid, Br, J führen in α-Acetyloxim über. Auch aus β-Benzaldoxim u. Acetylchlorid entsteht β-Acetyloxim, gleichzeitig β-Chlorhydrat, welches späterhin in α-Acetyloxim übergeht. Die Angaben BECKMANN's, wonach aus β-Benzaldoxim unter Umständen erst Benzamid, dann Benzonitril entsteht, konnte Vf. nicht bestätigen (B. **23.** 433 u. 1691). Die Acetylderivate der Anisoxime verhalten sich entsprechend, die Umlagerungen sind besser zu beobachten, weil auch Anisnitril u. α-Acetylanisaldoxim feste Substanzen sind. α-Acetylanisaldoxim, $C_{10}H_{11}NO_3$, Prismen aus Aceton, F. 48°, sll. in A., Ä., Bzl., Xylol; β-Acetylanisaldoxim, $C_{10}H_{11}NO_3$, vierseitige Säulen aus Xylol, F. 64°, weniger l. in Xylol als die α-Verb.

2. *Die Oxime der Phenylglyoxylsäure.* Die bekannte Modifikation, F. 127—128° ist wahrscheinlich die β-Verbindung, die völlig rein bei 145° unter Zersetzung schm., sie entsteht aus Phenylglyoxylsäure u. Hydroxylamin, in der Wärme oder nach Tagen bei gewöhnlicher Temperatur, mkr. vierseitige Prismen, aus Ä., weniger als die α-Verb. in W., Ä., Chlf. löslich; β-Acetylderivat, $C_{12}H_{11}NO_4$, sechsseitige Tafeln, F. 124—125° unter Zers., ll. in h. A. u. Chlf., wl. in Ä., bei der Darst. wird stets auch Benzonitril gebildet. Das α-Oxim der Phenylglyoxylsäure (α-Phenyloximidopropionsäure) entsteht bei gewöhnlicher Temperatur, besser bei 0°, u. zwar wie die β-Verb. in neutraler, saurer oder alkal. Lsg., dicke Prismen aus Äther, F. 127° unter Zers., sll. in W., A., Ä., weniger in Chlf., noch weniger in Bzl., α-Acetylverb., $C_{12}H_{11}NO_4$, Prismen aus A., Ä. u. h. Acetanhydrid, F. 118—119° unter Zers., schon bei 0° verseifbar. Die Umlagerungsverhältnisse dieser Oxime u. Acetylverbb. zeigt übersichtlich die Tabelle.



3. *Oxime von Thiophenverbindungen.* Das bekannte Thiophenaldoxim ist eine β-Verb. u. geht schon für sich durch Sodalsg. in Thiophennitril über, noch leichter zerfällt die Acetylverb., die auch durch Acetylchlorid erhalten wird u. nicht in α-Verb. umwandelbar ist. Auch das Thienylglyoxylsäureoxim ist eine β-Verb., auch hier war eine α-Verb. nicht zu erhalten. Die β-Acetylverb., $C_8H_7SNO_4$, Prismen, F. 85—87° unter Zers., ist äufserst unbeständig u. wandelt sich selbst in saurer Lsg. leicht in Nitril um.

4. Das Oxim der Brenztraubensäure (Oximidopropionsäure) ist gleichfalls eine β-Verb., die Acetylverb. entsteht am besten durch Acetylchlorid, sie ist sehr unbeständig, F. 60° unter Zers. (B. **24**. 36—51. 26/1. [29/12. 90.] Zürich.) Wagner.

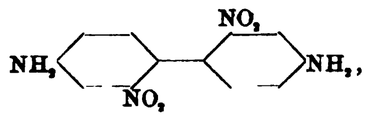
A. Hantzsch, *Über stereoisomere Ketoxime.* Experimentelle Belege zum zweiten Teile der Bestimmung der Konfiguration stereoisomerer Oxime. Die Beckmann'sche Umlagerung wurde stets durch PCl_5 in äther. Lsg. bewirkt, die entstandenen Säureamide lieferten, je nachdem das eine oder andere Radikal gewandert war, beim Verseifen Benzoësäure u. substituiertes Anilin, oder Anilin u. substituierte Benzoësäure.

1. *Oxime des p-Methoxybenzophenonoxims.* Das Gemisch der durch Behandlung des Ketons mit Hydroxylamin entstehenden Oxime wurde genau wie Phenyltolylketoxim (**90**. II. 342) durch fraktionierte Fällung der Eisessiglsg. mit W. getrennt. α-Methoxylphenonoxim, labil, rhombische Tafeln aus A., weniger l. in organischen Fll., F. 123—124°, Acetylverb., F. 133—135°, bei gewöhnlicher Temp. durch Acetanhydrid, Beckmann'sche Umlagerung liefert unter —10° nur Anissäureanilid. Das β-Oxim, Rhomboeder aus A., F. 115—116°, stabil, Chlorhydrat hygroskopisch, Zers.-Punkt 110°, Acetverb., F. 52—53°, Beckmann'sche Umlagerung giebt Benzoësäureanisid. 2. *Oxime des Chlorbenzophenons.* Die Oxime sind vor kurzem (**91**. I. 360) ausführlich beschrieben, bei der Umlagerung bildet die stabile α-Verb., F. 155°, bekanntlich p-Chlorbenzoësäureanilid, die labile β-Verb., F. 96—97°, liefert p-Chloranilid der Benzoësäure, aber stets auch mit der Temperatur wachsende Mengen von p-Chlorbenzoësäureanilid. 3. *Die Oxime des m-Chlorbenzophenons.* m-Chlorbenzophenon, $C_{13}H_9ClO$, mikroskopische Nädelchen, F. 82—83°, unl. in k. A., aus m-Chlorbenzoësäurechlorid, Bzl. u. $AlCl_3$; stabiles α-Oxim, F. 132—133°, weniger l., wird bei —18° in m-Chlorbenzoësäureanilid umgelagert, β-Oxim, F. 105—106°, geht in m-Chloranilid der Benzoësäure über. 4. *Die Oxime des p-Tolylphenylketons* sind (**90**. II. 342) beschrieben, das stabile α-Oxim, F. 154°, giebt γ-Toluylsäureanilid (**89**. II. 138), die β-Verb. liefert etwa 1 Tl. desselben Anilids u. 2 Tle. des Benzoësäure-p-toluids. Die β-Verb. ist bekanntlich sehr labil, merkwürdigerweise ist sie bei dem p-Äthylbenzophenon die etwas beständigere. 5. *Die Oxime des Thienylphenylketons* existieren im Gegensatze zu den bisher beschriebenen Oximen der Thiophenreihe in zwei Modifikationen, F. 113—114° u. F. 92—93°, welches die α- u. welches die β-Verb. war, konnte nicht festgestellt werden, da die Beckmann'sche Umlagerung nicht glatt verlief. Die Acetylverbb. schm. bei 88—89°, resp. 80—84°.

Schliefslich ist hervorzuheben, dafs die Verschiedenheit der Chlorhydrate, z. B.

bei den methoxylierten Benzophenonoximen, die Existenz stereoisomerer Ammonium-verbb. der Formel $R{=}N\begin{array}{l}\diagup OH\\ -H\\ \diagdown Cl\end{array}$ bedeutet. (B. **24**. 51—61. 26/1. [29/12.] 90. Zürich.) Wg.

Ernst Täuber, *o-Dinitro- und o-Diamidodiphenyl und Synthese des Carbazols aus dem letzteren.* Eliminiert man aus m-Dinitrobenzidin:



die Amidogruppen durch A. u. Äthylnitrit, so erhält man ein neues Dinitrodiphenyl. *o-Dinitrodiphenyl*, $C_{12}H_8N_2O_4$, strohgelbe Nadeln, aus A., F. 124°, kl. in W., swl. in PAe., l. in k. A. u. Ä., sll. in h. A., Bzl., sd. Eg.; *o-Diamidodiphenyl*, $C_{12}H_{12}N_2$, Nadeln aus verd. A., F. 81°, das Sulfat ist in W. u. in verd. A. ll., die Azoverbb. färben ungebeizte Baumwolle kaum u. unecht an, Diacetat, $C_{16}H_{16}N_2O_2$, Prismen aus A., F. 161°, wl. in W., wl. in Ä., PAe., ll. in A., Eg. u. Bzl. Durch Erhitzen mit 6 Tln. 25%-iger H_2SO_4 geht o-Diamidobenzidin bei 200° nach 15 Std. in Carbazol über. (B. **24**. 197—201. 26/1. [16/1.] Berlin. Lab. d. techn. Hochsch.) Wagner.

Samuel C. Hooker, *Über einige Derivate der Lapachosäure.* Durch Einw. von Brom auf die Lsg. der Lapachosäure in Eg. hatte Paternó (Gz. **12**. 353 und **89**. II. 328) eine Verb. $C_{15}H_{13}BrO_3$ erhalten, von welcher er annimmt, daſs sie durch Ersetzung des Hydroxylsauerstoffs durch Brom in der Lapachosäure aus dieser entstanden sei, und der er demzufolge die Formel $C_{10}H_4\left\{\begin{array}{l}O_2\\CH\\OBr\end{array}\right. = CH{-}C_3H_7$ zuschreibt. Nach des Vf. Anschauung findet die Bildung des Prod. nach den Rkk. statt:

$$\underset{\text{Lapachosäure}}{C_{10}H_4\left\{\begin{array}{l}O_2\\CH{=}CH{-}C_3H_7\\OH\end{array}\right.} + Br_2 = C_{10}H_4\left\{\begin{array}{l}O_2\\CHBr{-}CHBr{-}C_3H_7\\OH\end{array}\right. =$$

$$\underset{\text{Monobromlapachon.}}{C_{10}H_4\left\{\begin{array}{l}O_2\\CHBr{-}CH.C_3H_7\\O\text{———}|\end{array}\right.} + HBr.$$

Daſs die Verb. in der That nicht eine Monobromlapachosäure ist, wie Paternò annimmt, sondern *Monobromlapachon*, geht daraus hervor, daſs sie sich gegen Kalilauge ebenso verhält wie das Lapachon (vgl. Hooker u. Greene **89**. II. 658 u. 877 und **91**. I. 331), indem es sich darin l. u. dabei in *Dioxyhydrolapachosäure* übergeht. Diese wird durch Einw. von verd. Mineralsäuren in *Oxylapachon* verwandelt, aus welchem umgekehrt beim Lösen in Kalilauge und Ansäuern mit Essigsäure Dioxyhydrolapachosäure regeneriert wird. Bromlapachon krystallisiert in zwei verschiedenen Formen, in Tafeln vom F. 138,5° und in Nadeln vom F. 138°; die letzteren scheinen etwas stabiler zu sein, da sie aus jenen beim längeren Stehen hervorgehen. Oft bilden sich beide Formen gleichzeitig aus den Lsgg. sowohl der Tafeln als der Nadeln. Die Dioxyhydrolapachosäure, $C_{10}H_4\left\{\begin{array}{l}O_2\\CH.OH.CHOH.C_3H_7\\OH\end{array}\right.$, hat F. 181—182° u. krystallisiert ebenfalls in zwei verschiedenen Formen, in prismatischen Krystallen u. in dünnen, langen, verfilzten Nadeln. Die Säure bildet beständige Salze, die durch CO_2 nicht zerlegt werden. Für sich ist die Säure beständig, in Berührung mit Mineralsäuren geht sie aber leicht in Oxylapachon, $C_{10}H_4\left\{\begin{array}{l}O_2\\CH(OH).CH.C_3H_7\\O\text{———}|\end{array}\right.$, über; rote Nadeln vom F. 201,5°.

Mit Brom bildet das Bromlapachon kein Additionsprodukt, welches entstehen müſste, wenn es die ihm von PATERNÒ zugeschriebene Konstitution hätte. Bei Einw. von Brom auf Lapachosäure in Chlf.-Lsg. entstehen fünf verschiedene Verbb., die noch nicht näher untersucht sind. (Proc. of the FRANKLIN-Inst. 1890. Dezember. 117—24; Sep. v. Verf.) BODLÄNDER.

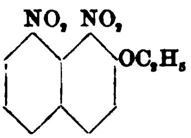
R. Ebert u. Ed. Kleiner, *Über Disulfhydrate u. Dirhodanate des Naphtalins.* α-Naphtalindisulfhydrat (GROSJEAN, **23**. 2370) wurde bereits von KLEINER in dessen Dissertation, Bern 1877, beschrieben. *Naphtalindirhodanat* wurde aus dem in A. suspendierten Bleidimercaptid und Chlorcyan erhalten, $C_{10}H_6(SCN)_2$, Nädelchen aus Eg., F. 78°, l. in A., Eg., Ä., Bzn., Chlf., CS_2. (B. **24**. 144—47. 26/1. [10/1.] Zürich. Univ.-Lab.) WAGNER.

Wilhelm Königs, *Über Kondensationen ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Phenolen, II Tetrahydronaphtylphenol* (vgl. **90**. II. 956). Während Isamylen u. Styrol bei Ggw. von H_2SO_4 sich leicht und glatt vereinigen, bietet die Reinigung der Kondensationsprodd. aus Terpentinöl und Phenol, bezw. Resorcin Schwierigkeiten. Da Dihydronaphtalin (**87**. 960) in seinem Verhalten vielfach an ungesättigte Verbb. der Fettreihe erinnert, wurde seine Kondensation mit Phenol versucht. Sie erfolgt glatt, das Produkt ist Tetrahydronaphtylphenol, $C_{10}H_{11}.C_6H_4.OH$, Nadeln aus h. Lg., F. 129—130°, zur Darst. vermischt man die H_2SO_4 zweckmäſsig mit dem gleichen Volum Eg. und reinigt durch Krystallisation, Benzoat, $C_{23}H_{20}O_2$, wl. in k. W. F. 107—108°. (B. **24**. 179—81. 26/1. [14/1.] München. Labor. der Akad. der Wissensch.) WAGNER.

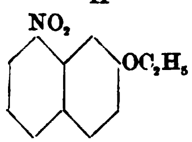
Fr. Gaess, *LXXIII. Über Nitro- und Amidoderivate des β-Naphtoläthyläthers.* Bei der Nitrierung von β-Naphtoläthyläther nach der WITTKAMPF'schen Methode [Lsg. des Ä. im vierfachen Gewicht Eg. und Behandeln mit dem Doppelten der berechneten Menge Salpetersäure (D. 1,43) bei unter 20°], erhielt Vf. folgende drei Mononitro-β-naphtoläthyläther: a. α_1-β_1-Nitronaphtoläthyläther (gelbe Nadeln, sehr ll. in Aceton, Chlf., Ä., Bzl.; l. in h. PAe., flüchtig mit Wasserdämpfen), s. WITTKAMPF, B. **17**. 393; b. β—β_1-Nitronaphtoläthyläther (F. 114°, hellgelbe Rhomboeder, bezw. nahezu weiſse Kügelchen aus PAe., ll. in Aceton, Chlf., Bzl., l. in Ä.. A.; wl. in PAe.), erhalten aus der Eg.-Mutterlauge des Körpers a durch vorsichtigen Zusatz von W., liefert bei der Oxydation β-Nitrophtalsäure; c. α_1—β_1-Nitronaphtoläthyläther (F. 72—73°, goldgelbe Nadeln aus PAe. oder Eg., ll. in Aceton, Chlf., Ä., Bzl.), erhalten aus der letzten Mutterlauge durch Zusatz von viel W. zunächst als harzige Masse, liefert beim Erhitzen (180—190°; 8 Stdn.) mit HNO_3 (D. 1,14) Dinitronaphtoläthyläther (F. 215°), Konstitution s. u. — Diese drei Nitroäther werden leicht zu den entsprechenden Amidoäthern reduziert: a'. α_1-β_1-*Amidonaphtoläthyläther* (F. 51°, K. 300—302°, unter geringer Zers., gezackte Tafeln oder rotblau fluoreszierende Prismen und Pyramiden, ll. in A., Ä. etc.); die betr. Diazoverb. giebt mit Naphtolsulfosäuren rote Azoverbb.; die Acetylverb. (farbl. Nadeln, ll. in A., l. in h. W.) schm. bei 145°; b'. β—β_1-*Amidonaphtoläthyläther* (F. 90—91°, K. 330°, rotblau fluoreszierende, pyramidenförmige Krystalle aus PAe., ll. in A., Ä. etc.); die Diazoverb. giebt mit Naphtolsulfosäuren rote Azofarbstoffe; die Acetylverb., $C_{10}H_6(OC_2H_5)NH.C_2H_3O$ (F. 184,5°) krystallisiert in seideglänzenden Nadeln; c'. α_1—β_1-*Amidonaphtoläthyläther* (F. 67°, K. 315°, keilförmig zugespitzte Prismen mit rotblauer Fluoreszenz aus PAe., ll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln); die Diazoverb. giebt mit Naphtolsulfosäuren rote Azofarbstoffe; die Monacetylverb. (F. 139°, l. in h. W., ll. in A.) krystallisiert in seideglänzenden Nadeln. — Durch Behandeln obiger Nitronaphtoläthyläther mit kalt gehaltener Salpetersäure (D. 1,42) gewann Vf. folgende Dinitroderivate: 1. Zwei Dinitroäther aus α_1-β_1-Nitronaphtoläther: a. Dinitronaphtoläthyläther, $C_{10}H_5(OC_2H_5)(NO_2)_2$ (F. 144°, strohgelbe Nadeln aus A., Bzl., PAe.; ll. in Bzl.), identisch mit dem von

GRAEBE und DREWS (B. **17.** 1170) erhaltenen Körper; b. Dinitronaphtoläthyläther (F. 215°, gelbe Nadeln aus Bzl., ll. in Chlf., wl. in Bzl.), liefert mit $KMnO_4$ oxydiert α-Nitrophtalsäure (F. 212, resp. 218°, gelbe Prismen) und hat demnach die zweite Nitrogruppe eine α-Stellung in dem noch freien Ring des Naphtalinkernes eingenommen. Das aus dem Dinitroäther mittels alkoh. Ammoniak gewonnene Dinitronaphtylamin (F. 223°, rotgelbe Tafeln) lieferte eine mit dem $\alpha_1 \text{—} \alpha_1$ (dem sog. β-) Dinitronaphtalin identische Verb. u. ist demnach die Formel des Dinitroäthers (I).

I

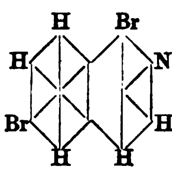


II



2. Dinitronaphtoläthyläther (F. 144°) aus $\beta\text{—}\beta_1$-Nitronaphtoläthyläther, identisch mit dem von GRÄBE u. DREWS beschriebenen Dinitroäther. 3. Dinitronaphtoläthyläther (F. 215°, identisch mit dem Dinitroäther 1b. aus Nitronaphtoläthyläther (F. 72°), welch letzterem daher die Formel (II) zukommt. (Jpr. [2.] **43.** 22—38. 27/12. [Oktober] 90. Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Ad. Claus u. **O. Philipson**, *LXXV. Über Halogenderivate des β-Naphtylamins.* Sowohl bei der direkten Bromierung von β-Naphtylamin als auch dessen Acetverb. entsteht immer nur (1)Brom-(2)naphtylamin (F. 63°) (COSINER, B. **14.** 60), welches entgegen den Angaben von COSINER Salze liefert, z. B. HCl-Salz (farbl. Blättchen), Chloroplatinat, $(C_{10}H_6Br.NH_2.HCl)_2PtCl_4$ (gelbe Blättchen). — Essigsäureanhydrid führt die Bromverb. beim längeren Kochen in die Diacetylverb., $C_{10}H_6Br^1N^2(COCH_3)_2$ (F. 105°, farbl. Tafeln aus A.), über, welche mittels wss. Ammoniak (Aufkochen der alkoh. Lsg.) das Monacetbromphtalid (F. 140°) giebt. — Bei Zusatz von 2 Mol. Brom zur kalt. Chlf.-Lsg. des Acet-β-naphtalids u. Erwärmen nach einigem Stehen resultiert Acetdibromnaphtalid (farbl.), welches beim Kochen der alkoh. Lsg. mit Salzsäure das (1.6)Dibrom-(2)naphtylamin



(F. 121°, schneeweiſse Nadeln aus PAe., identisch mit dem LAWSON'schen Körper, B. **18.** 2424) liefert. Derivate des letzteren: a. HCl-Salz (Zers. gegen 180°, Nädelchen); b. Monacetverb. (F. 212°, farbl. Nadeln); c. Diacetylverb., $C_{10}H_5Br_2.N(COCH_3)_2$ (F. 180°, farbl. Prismen u. Säulen aus A.). Die Stellung der beiden Bromatome ergiebt sich aus der Oxydation zu (4)Bromphtalsäure (NOURISSON, **87.** 655) u. daraus, daſs das durch Eliminierung der Amidogruppe gewonnene Dibromnaphtalin (F. 61°, gelblich-weiſse Nädelchen, ll. in A., Ä., Chlf. etc.) mit dem (1.7)Dibromnaphtalin (F. 75°, FORSLING, **89.** II. 257) nicht identisch ist. Aus dem Diazochlorid des (1.6) Dibrom-(2)-amidonaphtalins stellten Vff. nach den gewöhnlichen Methoden dar: 1. Platinchloridverb., $(C_{10}H_5Br_2N_2Cl)_2PtCl_4$, hellgelb, krystallinisch. 2. (1.2.6) Tribromnaphtalin, $C_{10}H_5Br_3$ (F, 118°, farbl. Nadeln aus A., ll. in A., Ä., Lg.). 3. (1.6) Dibrom-(2)chlornaphtalin, $C_{10}H_5Br_2Cl$ (F. 102°, farbl. Nadeln aus A.). 4. (1.6) Dibrom-(2)naphtonitril, $C_{10}H_5Br_2CN$ (F. 178°, farbl. Nadeln aus A.). 5. (1.6) Dibrom-(2) naphtoësäure, $C_{10}H_5Br_2.CO_2H$ (F. 245°, farbl. Nädelchen aus A.). 6. (6)-Brom-(1.2)naphtochinon, $C_{10}H_5BrO_2$ (F. gegen 150° unter Zers., gelbe Nädelchen aus W., l. in A., A. etc.), erhalten aus dem Diazochlorid mittels W. — Beim Versetzen der Chlf.-Lsg. von Monobromnaphtylamin mit 2 Mol. Brom in der Kälte u. Stehenlassen bei mittlerer Temp. bildet sich Tribrom-β-naphtylamin, $C_{10}H_4Br_3NH_2$ (F. 143°, weiſs, warzenähnlich, ll. in Ä., Chlf.), welches scheinbar keine basischen Eigenschaften mehr besitzt. Die Acetylierung ergab: Monacetylverb. (F. 250—251°, farbl. Nadeln aus A.) u. Diacetylverb. (F. 159°, Blättchen aus A.) Da das Tribromnaphtylamin bei der Oxydation β-Bromphtalsäure liefert, so war der Eintritt des dritten Bromatomes wieder in den amidierten Kern erfolgt, und soll durch

weitere Verss. die betr. Stelle 3 oder 4 bestimmt werden. — Die Chlorierung des β-Naphtylamins erfolgt nicht in einer der Bromierung analogen Weise. Es konnte aus dem o-α-Chlor-β-naphtylamin (F. 59°) kein Dichlorderivat gewonnen werden, dagegen entstand durch Einleiten von Chlor in die mit Eis gekühlte Chlf.-Lsg. des (1) Chloracetnaphtalids das Tetrachloradditionsprod. $C_{10}H_6Cl.NH(COCH_3)Cl_4$ (F. 140 bis 145° unter Zers., farbl. Säulen oder Nadeln aus Ä.). — Wird die Chlorierung des β-Naphtylamins in Schwefelsäure (80%ig) vorgenommen, so resultiert dagegen (5.8) Dichlor-(2)-naphtylamin, $C_{10}H_5Cl_2(NH_2)$, (F. 96°, Nadeln aus PAe.). Letzteres geht beim Ersatz von NH_2 durch H in (1.4) Dichlornaphtalin (F. 68°) u. durch Oxydation in (3.6) Dichlorphtalsäure über, wodurch obige Stellung der Chloratome bewiesen ist. Durch Ersatz der Amidogruppe durch Chlor stellten Vff. schliefslich das (2.5.8) Trichlornaphtalin (F. 69°, Krystalle) dar. (Jpr. [2.] **43.** 47—61. 27/12. (Dez.) **90.** Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

R. Schreiber, *Über Phenoxäthylamin u. p-Kresoxäthylamin.* Das von Ch. Schmidt, (**22.** 3256) dargestellte Phenoxäthylamin u. das homologe p-Kresoxäthylamin hat Vf. auf Gabriel's Veranlassung näher unters. I *Phenoxäthylamin.* Benzoat, $C_{15}H_{15}O_2N$, Nadeln aus stark verd. Essigs., F. 93°, Acetat, $C_{10}H_{13}O_2N$, Krystalle aus Ä., F. 78°. II *Bromäthyl-p-kresoläther* aus p-Kresol, A., Na und Äthylenbromid, neben Äthylendikresoläther (H. II. 484), $C_9H_{11}BrO$, Krystalle aus verd. A., F. 40°, K. 254—255°; *p-Kresoxäthylphtalimid,* $C_{17}H_{15}NO_3$, hellgelbe Krystalle aus 96%-igem A., F. 135°; *p-Kresoxäthylamin,* $C_9H_{13}NO$, fl., K_{779}. 242—243°, zieht CO_2 an, Benzoat, $C_{16}H_{17}O_2N$, Nadeln aus A., Bzl., Eg., F. 134°, Chlorhydrat, $C_9H_{14}NOCl$, Nadeln und Blättchen aus A., F. 240°, p-Kresoxäthylharnstoff, $C_{10}H_{14}N_2O_2$, F. 158°, Nadeln aus sd. A.; *Dinitrokresoxäthylphtalimid,* gelbe Blätter aus A., F. 88°. Der Bromäthylkresoläther giebt mit HNO_3 Dinitro-p-kresol, F. 83°, mit Anilin *p-Kresoxäthylanilin,* $C_{15}H_{17}NO$, Blättchen aus A., F. 55°, mit NH_3 *Amidoäthylkresyläther,* $NH(CH_2.CH_2O.C_7H_7)_2$, Nadeln aus A., F. 49—50°, $C_{18}H_{23}NO_2ClH$, F. 217°, mit alkoh. KHO *Tolyläthylglykoläther,* $C_7H_7O.CH_2.CH_2O.C_2H_5$, fl., K. 243—244°; mit Natriummethylat *Tolylmethylglykoläther,* $C_7H_7.OCH_2.CH_2O.CH_3$, fl., K. 230°; mit Natriumphenolat *Tolylphenylglykoläther,* $C_7H_7O.CH_2.CH_2O.C_6H_5$, Blätter aus A., F. 99°; mit KCN Äthylendikresoläther, ebenso mit Dimethylanilin. (B. **24.** 189—96. 20/1. [15/1.] Berlin I. Univ.-Lab.) Wagner.

Francis R. Japp u. Felix Klingemann, *Phenanthroxylenacetessigester.* Durch Behandlung eines Gemisches von Phenanthrachinon u. Acetessigester bildete sich als ein Kondensationskörper der *Phenanthroxylenacetessigsäureäther,* der schon früher dargestellt worden ist; sein Mol.-Gew. wurde hyoskopisch übereinstimmend mit der Formel $C_{20}H_{16}O_4$ ermittelt, und die Konstitution ist wahrscheinlich $\begin{array}{l} C_6H_4.C:O<\begin{array}{l}CO_2C_2H_5\\ CO.CH_3\end{array} \\ C_6H_4.CO \end{array}$.
Bei Behandlung mit gewissen Säuren geht er in eine isomere Verb., den *Isophenanthroxylenacetessigäther* über, für den die Vff. die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_4.C{=\!=\!=}C-CO_2C_2H_5 \\ \quad|\qquad\qquad >CO \\ C_6H_4.C(OH).CH_3 \end{array}$$

für die wahrscheinlichste halten. Derselbe wurde am besten durch Erhitzen des normalen Esters mit konz. Ameisensäure auf 130° erhalten und scheidet sich in triklinen, bei 177° schm. Krystallen aus, die nach einer Unters. von A. E. Tutton das Axenverhältnis a : b : c 0,9640 : 1 : 0,5069 besitzen u. die Axenwinkel α 78° 6′, β 72° 0′, γ 83° 18′. Auch durch Erhitzen der normalen Verb. mit verd. H_2SO_4 entsteht der Isokörper. Durch Erhitzen des letzteren mit Essigsäureanhydrid entsteht das bei 165—170° schm. *Monoacetylderivat,* $C_{20}H_{15}(C_2H_3O)O_4$, welches gleichfalls durch Einw. von Eg. auf die normale Verb., nicht aber auf die Isoverb. gebildet wird. Mit Phenylhydrazin tritt die Isoverb. zu dem bei 210—212° unter Zers. schm. Monohydrazon

zusammen, $C_{20}H_{16}O_2(N_2HC_6H_5)$; ein Pyrazolon konnte nicht erhalten werden; die normale Verb. reagiert mit Phenylhydrazin bei 100° nicht. Durch Einw. von Brom auf die Isoverb. wurde ein Additionsprod. gar nicht u. ein Substitutionsprod. nicht in reiner Form erhalten. Bei Reduktion der Isoverb. in alkoh. Lsg. mit HCl und Zinkfeilen entsteht ein bei 123° schm. Körper der Zus. $C_{20}H_{18}O_2$, der identisch ist mit einer von JAPP u. STREATFIELD (JCh. 1883. 29) durch Erwärmung der Normalverb. mit HJ erhaltenen Verb.; dieselbe bildet ein bei 195° unter Zers. schm. Monohydrazon, $C_{20}H_{16}O_2(N_2HC_6H_5)$. Die Isoverb. geht mit HJ reduziert unter Abspaltung von A., Sauerstoff u. CO_2 in den Körper $C_{17}H_{12}O$, F. 213°, über, der von JAPP und STREATFIELD durch Erhitzung der zweibasischen Säure $C_{18}H_{14}O_4$ erhalten worden war.

Durch Verseifung der Isoverb. wird die unter Zers. bei 267—269° schm. Isophenanthroxylenacetessigsäure, $C_{18}H_{12}O_4$, gebildet; das Kupfersalz derselben enthält 9 Mol. W. Sowohl durch Einw. von Kalilauge als von Essigsäureanhydrid entsteht aus der Säure ein Körper $C_{17}H_{10}O$, der auch bei 310° noch nicht schm., u. bei Anwendung von Essigsäureanhydrid daneben eine bei 224—226° sdd. Verb. der Zus. $C_{19}H_{14}O_4$ oder $C_{19}H_{16}O_4$.

Der normale Phenanthroxylenacetessigäther bildete bei Erhitzung mit Eg. eine Verb. $C_{20}H_{14}O_3$, die sich bei 285° zersetzt, ein Monoacetylderivat der Isosäure, $C_{20}H_{15}(C_2H_3O)O_4$, F. 165—171°, u. ein Anhydrid dieses Derivates, $C_{44}H_{34}O_9$, F. 227°. Durch Einw. von Propionsäure auf den normalen Ä. entsteht die Verb. $C_{20}H_{14}O_3$, identisch mit der durch Eg. erhaltenen, und die Monopropionylverb. der Isosäure, $C_{20}H_{15}(C_3H_5O)O_4$, F. 134°.

A., der mit einigen Tropfen H_2SO_4 versetzt war, wirkte auf den normalen Phenanthroxylenacetessigester unter Bildung einer Äthoxyverb. des durch HJ aus dem Äther erhaltenen Körpers, $C_{20}H_{16}O_3$, F. 124° (siehe oben) ein, von der Zus. $C_{22}H_{20}O_4$, F. 143—144°. Diese Äthoxyverb. bildet ein Hydrazon, $C_{17}H_{10}(N_2H.C_6H_5)(OC_2H_5)$.$(CO_2.C_2H_5)$, das sich bei 220° zers. Durch Kalilauge entsteht aus der Äthoxyverb. eine bei 203° unter Zers. schm. Säure, $C_{16}H_{11}(OC_2H_5)(CO_2H)_2$, deren Silbersalz die Formel $C_{20}H_{16}Ag_2O_5 + H_2O$ hat, u. deren Methylester, $C_{16}H_{11}(OC_2H_5)(CO_2.CH_3)_2$, bei 125° schm. Läfst man A., der mit einem grofsen Überschufs von H_2SO_4 versetzt wird, auf den normalen Phenanthroxylenacetessigester einwirken, so entsteht unter Abspaltung von A. und CO_2 ein bei 276—277° unter Zers. schm. Körper, $C_{17}H_{12}O_2$, nach der Gleichung:

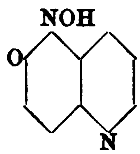
$$C_{20}H_{18}O_4 + H_2O = C_{17}H_{12}O_2 + C_2H_6O + CO_2.$$

Bei Behandlung von Phenanthroxylenacetessigester mit alkoh. HCl entsteht das bei 145—146° schm. Chlorid $C_{20}H_{15}ClO_3$, das mit NH_3 behandelt HCl abspaltet und die bei 267° unter Zers. schm. Verb. $(C_{20}H_{15}O_3)_2HN$ bildet.

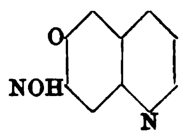
Durch alkoh. Kalilauge entsteht aus dem Äther eine bei 259° unter Zers. schm. Verb. $C_{17}H_{12}O_2$, die vielleicht mit der durch Einw. von A. und viel H_2SO_4 dargestellten isomer, vielleicht identisch ist. Durch alkoh. NH_3 wird aus dem Äther eine bei 168° unter Zers. schm. Verb. gebildet, deren Zus. $C_{40}H_{38}N_4O_5$ oder $C_{40}H_{40}N_4O_5$ ist. — Über die Konstitution der in vorliegender Arbeit beschriebenen Körper behalten sich die Vff. ein definitives Urteil noch vor. (JCh. **59**. 1—26. London. Royal College of Science.) BODLÄNDER.

St. v. Kostanecki, *Über die Färbeeigenschaften der Nitrosooxychinoline.* Um den von ihm aufgestellten Satz, wonach Nitrosophenole nur Farbstoffe sind, wenn sie o-Chinonoxime sind (**88**. 103. 1611; **89**. II. 84), noch weiter zu bestätigen, hat er das Verhalten von Chinolinoximen geprüft. Nitroso-p-oxychinolin (**88**. 1003) erwies sich als Farbstoff, MATHEUS hat auch a. a. O. schon den Körper als o-Verbb. be-

trachtet. Da die Verb. (s. nächstes Ref.) in ein anhydridbildendes Dioxim übergeht, liegt sicher eine o-Verb. vor, möglich sind die Formeln:



und



erstere ist wahrscheinlicher, sie entspricht der des Nitroso-β-naphtols. Durch Nitrosierung des o-Oxychinolins mufs wegen der unbesetzten p-Stelle das Ana-nitroso-o-oxychinolin entstehen. Die Verb. ist inzwischen von LIPPMANN u. FLEISSNER (**90**. I. 123) beschrieben, doch haben diese übersehen, dafs ein zweites, färbendes Prod. gleichzeitig entsteht, das aber nicht rein erhalten wurde. Das Sulfat des daraus entstehenden *Ana-amido-o-oxychinolins* enthält 1 Mol. H_2O, was FISCHER und RENOUF (H. III. 756) nicht erwähnen. Heifse HNO_3 führt Ana-nitroso-o-oxychinolin in Dinitrooxychinolin, F. 276° (H. III. 756), über, durch Eintragen der Nitrosoverb. in 4 Tle. gekühlte HNO_3 (D. 1,38) erhält man *Ana-nitro-o-oxychinolin*, $C_9H_5N(NO_2)(OH)$, gelbe Nädelchen aus A., F. 137°, (**87**. 798. SCHMITT u. ENGELMANN), welches wie das o-Oxychinolin selbst (**91**. I. 265) Farbstoff ist. Für die Dinitroverb. wird durch obige Bildungsweise wahrscheinlich, dafs sie m-Ana-dinitro-o-oxychinolin ist. (B. **24**. 150—56. 26/1. [3/1.] Bern. Univ.-Labor.) WAGNER.

St. v. Kostanecki und **M. Reicher**, *Über Chinolindioxime.* Da in farbstofferzeugenden Gruppen Hydroxyl durch die Isonitrosogruppe vertreten werden kann, so war zu erwarten, dafs das Dioxim aus Ana-nitroso-o-oxychinolin, dessen färbende Eigenschaften durch die in o-Stelle zum Chinolinstickstoff befindliche Hydroxylgruppe verursacht ist, gleichfalls färbt. Die Erwartung hat sich bestätigt. *o-Ana-chinolindioxim*, $C_9H_5N(NOH)_2$, mikrosk. Krystalle, Diacetat, $C_9H_5N(NO.C_2H_3O)_2$, Nadeln; *p-Ana-chinolindioxim*, $C_9H_5N(NOH)_2$, Nädelchen aus A., mit Alkali entsteht das Anhydrid $C_9H_5N(N_2O)$, Nadeln aus A., F. 134°. (B. **24**. 156—59. 26/1. [3/1.] Bern. Univ.-Lab.) WAGNER.

E. Merck, *Muawinum.* Muawin ist ein Alkaloid, das aus der Rinde des in Mozambique wachsenden, botanisch nicht näher charakterisierten Muawibaumes gewonnen wird. Die Rinde soll ganz ähnliche toxische Eigenschaften besitzen wie die Sassybark (von Erythrophloeum guinense), nur soll die Wirk. schneller u. heftiger eintreten. Muawin ist amorph, dick sirupförmig, ll. in A., Ä., u. Chlf. u. gleicht dem Erythrophleïn. Die Salze krystallisieren, soweit die Erfahrung reicht, nicht; das Bromhydrat, weifses Pulver, ist l. in W., A. u. Chlf. Nach KOBERT wirkt Muawin sehr ähnlich, jedoch nicht gleich dem Erythrophleïn. (Sep.-Abdr. v. Vf. 1891. Darmstadt. Chem. Fabr. d. Vfs.) HEFELMANN.

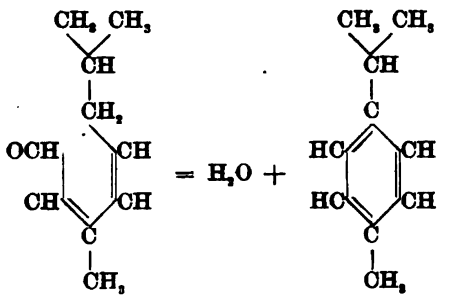
E. Merck, *Vorläufige Mitteilung über ein neues Codeïnderivat.* Bei der Darst. von Apocodeïn erhielt Vf. eine neue kryst., starke Base, die in chem. Beziehung dem Codeïn sehr ähnlich ist u. leichter als Apocodeïn krystallisiert. Von Codeïn unterscheidet sich die Base durch F. 182°, durch geringere Löslichkeit in den Lösungsmitteln des Codeïns, durch die Krystallform der freien Base u. des Chlorhydrates, u ferner dadurch, dafs dieselbe mittels NH_3 sowohl aus den k. als auch aus den sd. wss. Lsgg. ihrer Salze sofort in Nädelchen ausgeschieden wird. KOBERT fand, dafs die Wirkung derselben der des Codeïns qualitativ zwar ähnlich, quantitativ jedoch schwächer ist. Die narkotische Primärwirkung des Codeïns tritt kaum wahrnehmbar ein, wohl aber die krampfartige Sekundärwirkung bei dreimal gröfserer Dosis, als von Codeïn erforderlich ist. Therapeutische Anwendung erscheint so gut wie ausgeschlossen zu sein. (Sep.-Abdr. v. Verf. 1891. Darmstadt. Chem. Fabr. des Vfs.) HEFELMANN.

E. Merck, *Vorläufige Mitteilung über ein neues Alkaloid aus dem Samen von*

Conium maculatum. Aus den noch sd. Anteilen des Rohconiins kann durch fraktionierte Dest. im Vakuum u. nachheriges öfteres Umkrystallisieren eine in Nadeln kryst. Base vom F. 98° u. K. 230—233° erhalten werden, welche ll. in A., Ä. und Chlf. ist. LADENBURG fand die Zus. der Base $C_8H_{17}NO$, u. nannte dieselbe, weil isomer mit Conhydrin, *Pseudoconhydrin.* (Sep.-Abdr. v. Vf. 1891. Darmstadt. Chem. Fabr. d. Vfs.) HEFELMANN.

F. W. Semmler, VII. *Über olefinische Bestandteile ätherischer Öle.* 1. Vf. untersuchte die Lichtbrechung des Geranials (**90.** II. 882) u. findet sie in ziemlicher Übereinstimmung mit dem unter Annahme zweier Doppelbindungen nach BRÜHL berechneten Werte. Geranial nimmt 4 Atome Br auf, die sich mittels Ag_2O durch Hydroxyl ersetzen lassen. 2. *Apfelsinenschalenöl* enthält Geranial u. einen niedriger sd. Aldehyd. 3. *Citral*, ein ätherisches Öl aus *Citronenöl, Lemongrassöl und Citronellöl*, durch SCHIMMEL & Co. gewonnen, ist mit Geranial identisch, dieses ist also weit verbreitet, der intensiv charakteristische Geruch der Citrusarten wird größtenteils von ihm verursacht. 4. Kaliumdisulfat, 100 Tle. gut getrocknet u. gepulvert, führt beim Erwärmen am Rückflußkühler Geranial (50 Tle.) binnen 20 Minuten in Cymol über.

Dieser überaus glatte Übergang aus der Fettreihe in die Benzolreihe ist bemerkenswert, besonders wegen der Frage nach der Natur der Bindungen im Benzol:



5. *Corianderöl* (H. III. 265). Die Verbb. $(C_{10}H_{17})_2O$ (GROSSER) konnte Vf. nicht gewinnen, durch Dest. im Vakuum wurden Terpene u. das *Coriandrol*, $C_{10}H_{18}O$ getrennt, K_{760}. 194—198° u. part. Zers. K_{20}. 85—90°, rechtsdrehend, Molekularrefraktion 49,07, berechnet mit zwei Äthylenbindungen 48,94, die Verb. nimmt 4 Atome Br auf, welche gegen OH ausgetauscht werden können. 6. *Linaloeöl* hat MORIN (H. III. 266) untersucht, der Hauptbestandteil ist *Linalool*, $C_{10}H_{18}O$, D_{20}. 0,8702, linksdrehend, wahrscheinlich kein Benzolderivat. 7. *Deutsches Melissenöl* liefert einen Aldehyd, $C_{10}H_{18}O$, der identisch scheint mit *Citronellol* (DODGE **91.** I. 127). 8. Als olefinische Campherarten bezeichnet Vf. die Verbb., welche keine ringförmige Bindung enthalten, also Methanderivate sind u. die Zus. $C_{10}H_{20}O$, $C_{10}H_{18}O$ u. $C_{10}H_{16}O$ haben. Sie sind, soweit bekannt, alle flüssig, haben kleineres, spezifisches Gewicht und größeres Brechungsvermögen als die ringförmigen Campher. Ihrer chemischen Natur nach sind sie Alkohole, Aldehyde oder Ketone. Zu ihnen gehören Geranial, Coriandrol, Linalool u. die Verb. $C_{10}H_{18}O$ (POLECK **91.** I. 266) aus Rosenöl. (B. **24.** 201—11. 26/1. [12/1.] Greifswald. Univ.-Lab.) WAGNER.

Physiologische Chemie.

A. Likiernik, *Über das Lupeol.* Vf. schlägt für den von E. SCHULZE in den Samenschalen von Lupinus luteus aufgefundenen, cholesterinartigen Stoff den Namen Lupeol vor. Eine charakteristische, von den Cholesterinen nicht gezeigte Reaktion, ist folgende: man löst etwa 0,01 g in 5 ccm Chlf., fügt 10 Tropfen Acetanhydrid u. 2 Tropfen konz. H_2SO_4 zu und erhält Rotfärbung, die nach $^1/_2$ Stde. in intensives Violettrot übergeht. Lupeol, $C_{26}H_{42}O$, F. 204°, $[\alpha]_D$ +27°, Benzoat, $C_{26}H_{41}O.C_7H_5O$, Prismen aus Ä., F. 250°, wl. in A. u. Ä. (1 : 60), Acetat, $C_{26}H_{41}O.C_2H_3O$, Nadeln aus A., F. 230°, zll. in k. A. u. k. Ä.; Bromlupeol, $C_{26}H_{41}BrO$, F. 150°. Während Lupeol

2 Atome Wasserstoff weniger als die Cholesterine enthält, enthalten bekanntlich Cupreol und Quebrachol 2 Atome Wasserstoff mehr. (B. **24**. 183—86. 26/1. [14/1.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polyt.) WAGNER.

A. Likiernik, *Über einige Bestandteile der Samenschalen von Pisum sativum und Phaseolus vulgaris.* Aus Pisum sativum wurde nach dem zur Cholesteringewinnung üblichen Verfahren *Phytosterin* (H. II. 680) gewonnen, aus Phaseolus vulgaris zwei neue Körper *Paraphytosterin* und *Phasol*. Ersteres ist ein Cholesterin, $C_{30}H_{40}O$ oder $C_{26}H_{44}O$, Blätter aus A., F. 149—150°, $[\alpha]_D$ — 44,1°, während das in A. leichter lösl. *Phasol* mit Cupreol u. Quebrachol, sowie den Laktucerolen (H. II. 675) in eine Reihe gehört, $C_{15}H_{24}O$, Tafeln aus A., F. 189—190°, ll. in h. A., in Ä., Chlf., CS_2, unl. in W., $[\alpha]_D$ + 30,6°. (B. **24**. 187—88. 26/1. [14/1.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polyt.) WAGNER.

W. O. Atwater u. **C. D. Woods**, *Aufnahme von atmosphärischem Stickstoff durch Pflanzen* (Forts. zu **91**. I. 92). Aus einer grofsen Anzahl weiterer Versuche, deren Einzelheiten mitgeteilt werden, ergiebt sich, dafs mit der Anzahl der Wurzelknöllchen die Menge des aufgenommenen Stickstoffes steigt, u. dafs bei Abwesenheit der Knöllchen Stickstoff nur selten u. in sehr geringen Mengen aus der Atmosphäre absorbiert wird. Die Zufügung von Bodenaufgufs ist für die Bildung der Knöllchen nicht erforderlich, und man kann annehmen, dafs die in ihnen enthaltenen Mikroorganismen oder deren Sporen der Luft entnommen sind. Ein Verlust von Stickstoff trat sowohl in Ggw., als in Abwesenheit von Wurzelknöllchen ein; besonders grofs war er bei Hafer und Roggen und am gröfsten, wenn den Pflanzen viel Stickstoff in Form von Nitraten zugeführt worden war. Wahrscheinlich wird der Verlust durch Zers. der Samen oder der Nitrate durch Mikroorganismen herbeigeführt. Wenn in früheren Verss. der Nachweis der Aufnahme von Stickstoff aus der Atmosphäre mifslang, so lag das teilweise an dem Stickstoffverluste u. aufserdem wahrscheinlich an den Vorsichtsmafsregeln, durch welche der Zutritt von Stickstoffverbb. ausgeschlossen werden sollte; diese Vorsichtsmafsregeln verhinderten gleichzeitig den Zutritt von Mikroben und von Elastizität, zwei Agenzien, denen die Vff. einen Anteil an dem Zustandekommen der Stickstoffaufnahme zuschreiben. (AmCh. **13**. 42—63; Wesleyan. Univ. Chem. Lab.) BODLÄNDER.

F. Kaudewitz, *Über den Einflufs des Pilocarpinum muriaticum und des Atropinum sulfuricum auf die Magenverdauung.* Pilocarpin wirkt in Dosen von 0,01 noch nicht bemerkenswert verzögernd auf die Magenverdauung. 0,02 g hatten eine Verlangsamung von $^3/_4$ bis 1 Stde., 0,03 eine solche von ca. $1^1/_2$ Stde., 0,04 von 2 Stdn., 0,05 annähernd von $2^1/_2$ Stdn. zur Folge. Dieses Ergebnis steht in einem scheinbaren Widerspruch mit der Beobachtung HEIDENHEIN's, der bei Hunden, denen die Speiseröhre nach der Fütterung abgebunden war, auf Pilocarpin eine Beschleunigung der Magenverdauung fand. Der Widerspruch läfst sich wohl leicht dadurch aufklären, dafs in letzterem Falle das Verschlucken des alkal. reagierenden Speichels, der in so grofsen Mengen sezerniert war, verhindert wird, während bei den Verss. des Vf. durch den Speichel die Salzsäure des Magensaftes sehr verdünnt, ja bisweilen ganz neutralisiert wurde, wie dies aus den negativen Rkk. der Salzsäure ersichtlich ist. Magensaft mit neutralisierter Säure ist aber vollkommen wirkungslos; deshalb wurde bei gröfseren Pilocarpindosen gröfsere Verlangsamung gefunden, weil mit zunehmender Menge auch die Speichelabsonderung zunimmt.

Atropin hatte in Dosen von 0,5 mg keinen nachweisbaren Einflufs auf die Magenverdauung. Bei 1 mg betrug die Verlangsamung ca. $^3/_4$ Stde., bei 2 mg 1 Stde. und bei 3 mg $1^1/_2$ Stde. Bei subkutaner Injektion waren 0,0025 Pilocarpin ohne besonderen Einflufs, während 0,0005 Atropin die Verdauung um kurze Zeit zu verlangsamen schienen. (Sitz.-Ber. Physik. Med. Soc. Erlangen. 1890. Heft **22**. 62—87.) PROSKAUER.

E. Stadelmann, *Einflufs der Alkalien auf den menschlichen Stoffwechsel.* Vf. hatte vorgeschlagen, die bei Diabetes mellitus auftretende Säureintoxikation mit grofsen Dosen von Natrium citricum, tartaricum, aceticum zu bekämpfen. Er hat seitdem den Einflufs des Natrium carbonicum, dicarbonicum, citricum auf den Stoffwechsel prüfen lassen u. teilt die Resultate mit, die in einer Reihe von Einzelbestimmungen bestehen, auf welche hier verwiesen werden mufs, da allgemeine Schlüsse nicht gezogen werden. (CPh. **4.** 613—14. 3/1.) SACHSSE.

C. Kornauth, *Studien über das Saccharin.* Vf. teilt Verss. über den Einflufs des Saccharins auf die Gärung (Saccharomyces cerevisiae) u. über das Verhalten desselben gegen andere Mikroorganismen u. Enzyme mit. Hieran schliefsen sich Fütterungsversuche mit Hunden, Kaninchen, Enten u. Schweinen. Als Resultate ergaben sich, dafs 1. das Saccharinum purum FAHLBERG's schwach antiseptische Eigenschaften hat. 2. Die Verfütterung selbst von praktisch ganz unmöglichen Dosen von Sacch. pur. an Hund, Ente u. Schwein auch durch lange Perioden hindurch fortgesetzt, in keiner Weise eine schädigende Wirk. auf deren Organismus erkennen läfst. (Kaninchen scheinen gegen Saccharin sehr empfindlich zu sein.) Ebensowenig 3. hierdurch der Ausnutzungskoeffizient des Futters vermindert wird, u. endlich 4. die behauptete Abneigung der Tiere gegen das Saccharin in den betreffenden Fällen nur individuell war u. sich in keiner Weise verallgemeinern läfst. (LVStat. **38.** 241—56. Wien. Landw. Vers.-Stat.) SACHSSE.

A. Stutzer, *Einwirkung verschiedener organischer Säuren bei der Verdauung der Eiweifsstoffe.* Ohne Zweifel spielen die organischen Säuren eine wichtige Rolle bei der Verdauung, u. Vf. suchte daher festzustellen, ob u. in welchem Mafse dieselben die Salzsäure bei der Verdauung der Eiweifsstoffe zu vertreten vermögen. Bei den Unterss. bediente sich Vf. der kürzlich (**90.** II. 258) von ihm ausgearbeiteten Methode u. liefs auf je 100 mg N in Form von verdaulichem Eiweifs, welche in 500 ccm Fl. verteilt waren, jedesmal 50 ccm Magensaft einwirken. Der letztere enthielt 0,05 g HCl. Der Magensaft läfst sich ohne Salzsäure nicht bereiten, u. ist daher bei dessen Gebrauch die Anwesenheit geringer Mengen freier HCl unvermeidlich. Die Wirkung von 50 ccm Magensaft wurde als Grundlage genommen u. nun beobachtet, um wieviel die Löslichkeit des Eiweifsstickstoffes unter sonst völlig gleichen Versuchsbedingungen gesteigert wird a. durch Beigabe von HCl bis zum normalen Säuregehalte der Gesamtflüssigkeit; b. durch Beigabe von organischen Säuren. Aus der Differenz zwischen a u. b ergaben sich die folgenden Wertzahlen für einen mittleren Säuregehalt von 0,1%:

Salzsäure	62	Propionsäure	1	Äpfelsäure	33
Ameisensäure	30	Buttersäure	7	Weinsäure	34
Essigsäure	7	Milchsäure	39	Citronensäure	27.

Zur Erläuterung dieser Zahlen diene noch das folgende Beispiel. In den 500 ccm Magensaft waren nach dem Verdauungsversuche enthalten 39,515 mg N, nachdem der HCl-Gehalt bis auf 0,1% gebracht war, wurden dadurch 102,015 mg N in verdaute Form gebracht, folglich war die Differenz 102,015—39,515 = 62,5 mg N als durch die Steigerung der HCl auf 0,1% mehr verdaut anzusehen. In ähnlicher Weise sind auch die anderen Zahlen zu verstehen, nur dafs hier die Steigerung bis auf den Säuregehalt von 0,1% durch andere Säuren erfolgte. Aus dem Ergebnisse geht der hohe Wert der vier letztgenannten Säuren für die Verdauung hervor. Auffallend gering ist die Ziffer für Essigsäure, unerwartet hoch diejenige für Ameisensäure. (LVSt. **38.** 257—61.) SACHSSE.

A. Stutzer, *Wirkung des Kochsalzes bei der Verdauung.* Kochsalz hat bekanntlich die Fähigkeit, gewisse Eiweifsstoffe zu l., veranlafst bei der Verdauung eine

reichlichere Absonderung des Magensaftes, beschleunigt die Diffusion der Fll. und befördert demnach die Verdauung. Vf. suchte sich über eine andere Rolle, die das NaCl bei der Verdauung spielen kann, Aufklärung zu verschaffen und stellte die Frage: Können gleiche Mengen von saurem Magensafte bei Anwesenheit von NaCl eine gröfsere Menge Eiweifs l., als bei Abwesenheit desselben? Und ferner, falls diese Frage bejaht wird: Hat das NaCl in dieser Beziehung eine spezifische Wirkung auf das Pepsin oder auf die HCl oder auf beide Substanzen? Als Untersuchungsobjekt wurde Baumwollsaatmehl gewählt. Kochsalz ohne weitere Zusätze wirkt auf das verdauliche Eiweifs dieser Substanz nur unerheblich ein, das Baumwollsaatmehl ist demnach ein für den Vers. geeignetes Material. 0,05 g HCl l. bedeutend gröfsere Mengen von Eiweifs, sobald aufserdem NaCl zugegen ist. Die relative Wertziffer stieg bei Anwendung von nur 0,25°/$_0$ NaCl von 7 auf 41. Gröfsere Mengen von NaCl drücken die Ziffer herab. Bei Ggw. von 0,1°/$_0$ HCl wird die Löslichkeit der Eiweifsstoffe nur durch Beigabe geringer Mengen von NaCl, u. zwar in unerheblicher Weise günstig beeinflufst; 1°/$_0$ NaCl wirkt nachteilig. Bei einem Säuregehalt von 0,2°/$_0$ HCl erhöht ebenfalls nur eine schwache Gabe von NaCl das Lösungsvermögen der Säure für Eiweifs, 1°/$_0$ vermindert die Wirkung der Säure.

In ganz anderer Weise geht die Einw. des NaCl auf Pepsin vor sich. Bei Ggw. von 1°/$_0$ NaCl wird mehr Eiweifs durch Pepsin gelöst wie bei $^1/_4$ oder $^1/_2$°/$_0$ NaCl, wenn man die Wirkung der gleichzeitig vorhandenen HCl in Abzug bringt. Diese Zunahme ist bei einem Säuregehalte von 0,1°/$_0$ HCl am gröfsten. Diese teilweise entgegengesetzte Wirkung des NaCl auf die Salzsäure im Vergleich zu derjenigen auf Pepsin bewirkt indes nicht eine gegenseitige Aufhebung der NaCl-Wirkung, sondern zweifellos erhöht das NaCl den Wirkungswert des sauren Magensaftes in der Weise, dafs gleiche Mengen desselben bei Ggw. von NaCl eine gröfsere Menge Eiweifs zu lösen vermögen, als bei Abwesenheit desselben. Am günstigsten wirkte das NaCl bei Anwesenheit von 0,05 oder 0,1°/$_0$ HCl. Hieraus geht der hohe Wert des NaCl für die Verdauung hervor, namentlich bei schwächerem Säuregehalte der Magenschleimhäute. (LVSt. **38.** 262—67.) SACHSSE.

A. Stutzer, *Veränderungen in der Verdaulichkeit der Eiweifsstoffe durch Erwärmen der Nahrungs- u. Futtermittel.* In früherer Zeit glaubte man durch Dämpfen der Futtermittel die vorhandenen Nährstoffe, einschliefslich des Proteïns, leichter verdaulich machen zu können. Neuere Verss. stellen dies bezüglich des Proteïns in Zweifel. Vf. suchte nun zu erforschen, ob durch künstliche Verss. aufserhalb des tierischen Organismus die beobachtete Verminderung in der Verdaulichkeit des Proteïns sich nachweisen lasse, u. ob insbesondere die neulich (**90.** II. 258) von ihm angegebene Methode zur Wertschätzung der Eiweifsstoffe hinreichend empfindlich ist, um solche feinere Unterschiede in der Verdaulichkeit ermitteln zu können. Die Verss. wurden mit Weizenkleie, Brot, Mehl und Erdnufskuchen angestellt. Bei Weizenkleie hatte die Eiweifssubstanz durch Einw. der Hitze eine Verringerung ihres Wertes erfahren. Die Einw. des sd. W. ist eine viel schnellere als der Einflufs trockener Wärme auf die Eiweifssubstanz. Aus den Verss. mit Brot und Mehl ist folgendes hervorzuheben. Der saure Magensaft l. unter den Versuchsbedingungen innerhalb 30 Minuten den pepsinlöslichen N des Mehles vollständig. Durch den Backprozefs ist die Verdaulichkeit der Nh-Substanzen nicht unerheblich vermindert. Die Nh-Bestandteile der Rinde sind schwerer verdaulich als diejenigen der Krume. Das Trocknen des Brotes behufs Herstellung einer gleichartigen, mahlfähigen Mittelprobe geschieht am besten bei einer 40° nicht wesentlich übersteigenden Temperatur. Auch bei dem Trocknen sonstiger Substanzen, welche auf ihre Verdaulichkeit geprüft werden sollen, ist es zweckmäfsig, solche Wärmegrade zu wählen, dafs ein Koagulieren der Eiweifssubstanz unmöglich ist. Die HCl (ohne Pepsin) l. von dem Eiweifs des Mehles ganz beträchtliche Mengen, dagegen ist die durch Säure bewirkte

Löslichkeit der Nh-Substanzen des Brotes so aufserordentlich vermindert, dafs die HCl als fast wirkungslos auf die Eiweifssubstanzen des Brotes betrachtet werden mufs. W. ohne irgend welche Zusätze l. von den Eiweifssubstanzen des Mehles ungefähr die vierfache Menge von denjenigen des Brotes. Ähnliche Resultate wurden auch mit Erdnufskuchen erhalten. Aus allen Verss. geht hervor, dafs die Eiweifsstoffe vegetabilischer Substanzen durch Kochen mit W. oder auch durch trockene Wärme schwerer verdaulich werden. (LVSt. **38**. 267—68.) SACHSSE.

A. Stutzer, *Übt die Gegenwart mäfsiger Mengen von Fett oder fetten Ölen einen hindernden Einflufs aus auf die Verdaulichkeit der Eiweifssubstanzen durch Magensaft?* Bei den Verss. handelte es sich um den Nachweis, ob die in gewöhnlichen Ölkuchen enthaltenen Quantitäten Fett verzögernd auf die Lsg. der Eiweifssubstanzen durch sauren Magensaft einwirkten, oder ob dieselben einen mechanischen Widerstand bei der Verdauung der Eiweifsstoffe nicht auszuüben vermögen. Als Untersuchungsobjekt wurde Baumwollsaatmehl u. gemahlener Kokosnufskuchen gewählt. Aus den Verss. ist zu entnehmen, dafs das Fett der lösenden Wirkung des W. und der HCl (ohne Pepsin) geringe Hindernisse in den Weg legt. Dagegen sind die Unterschiede zwischen den mit entfetteten und nicht entfetteten Futtermitteln angestellten Verss. bei der Einw. von saurem Magensafte so geringe, dafs sie innerhalb der zulässigen Beobachtungsfehler liegen. (LVSt. **38**. 277—79.) SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. Price, London. *Verbesserungen in Desinfektions- und Desodorierungsmitteln.* Ein Teil Natriummanganat wird mit $6^1/_2$ Tln. Chlorcalcium u. $17^1/_2$ Tln. Kochsalz trocken gemischt. Das Pulver entwickelt an der Luft langsam Chlor, ohne zu zerfliefsen. Nachdem es eine Woche u. länger offen gelegen hat, kann es noch mit sehr grofser Wirksamkeit zum Desinfizieren von Fll. dienen. Seine Löslichkeit giebt dem Mittel einen Vorzug vor solchen, die Kalk, Kreide, Sägespäne oder ähnliche unl. Körper enthalten, durch welche die Abzugskanäle verstopft werden. Das Mittel soll den Namen „Salozon" führen. (E. P. 18512. 19/11. 89; JSI. **9**. 1144.) BODL.

U. B. Kemshead, Mitcham. *Verbesserungen in der Behandlung der Abwässer und in der Darstellung von Düngungsmitteln daraus.* Man sammelt die Abwässer in einem Bassin u. versetzt sie mit SMITH's desinfizierendem Reinigungspulver oder einem ähnlichen von Kalk, Chlor u. Carbolsäure freiem Pulver im Verhältnisse von 1 Pfd. auf 34 Gallonen Abwässer. Man rührt gut um, filtriert u. berieselt mit dem klaren W. Felder, um die Ammonsalze, die darin sind, zu benutzen, oder man läfst es in den Strom fliefsen. Der Schlamm wird mit Kalium oder Ammoniumsulfat — 1 Pfd. auf vier Gallonen — u. darauf mit Lehm oder Torf gemischt, getrocknet u. gepulvert, um als Dünger Verwendung zu finden. (E. P. 18677. 21/11. 89.; JSI. **9**. 1144.) BODLÄNDER.

Sonnenberger, *Die Entstehung und Verbreitung von Krankheiten durch gesundheitsschädliche Milch.* Verf. bespricht das oft behandelte Thema, wie in die Milch nicht nur Krankheitsstoffe, die im Blut- und Lymphstrome des Organismus kreisen, übergehen können, dafs die Milch ferner ein gutes Nährsubstrat für die Krankheitsträger ist. Von WYSS ist erst kürzlich eine Epidemie in Zürich unter den Kindern beobachtet worden, welche auf den Genufs von Milch maul- u. klauenseuchekranker Kühe zurückzuführen war. Milch aus mit Maul- und Klauenseuche völlig durchseuchten Ställen sollte nur in aufgekochtem Zustande zum Verkehre zugelassen werden. Nicht minder grofs ist die Gefahr der Übertragung von Tuberkulose durch die Milch, besonders wenn man bedenkt, dafs in manchen Gegenden 40—60% des gesamten Viehstandes an Perlsucht erkrankt ist. — Ferner sind es arzneiliche Stoffe,

welche in die Milch übergehen können. Aus ähnlichen Gründen mufs man die Milch für gesundheitsschädlich erklären, die von einer Fütterungsweise herstammt, bei der das normale Futter, der Klee und gewisse Grasarten, mit Unkräutern vermischt ist, die giftige Alkaloide enthalten. Nach Meinung des Vf's. spielen gerade diese Verhältnisse bei der Ätiologie der akuten Verdauungsstörungen der Kinder in den ersten Lebensjahren eine ganz bedeutende Rolle. Verf. verlangt die Ernährung der Tiere mit „ausgewähltem Trockenfutter“ und läfst die Grünfütterung dort gelten, wo es gut beschaffene Weiden giebt und diese aus einigen der sogen. süfsen Grasarten bestehen, wie dies z. B. auf allen Alpenweiden der Fall ist; hier ist das Grünfutter frei von jenen schädlichen Unkräutern. Anders liegen die Verhältnisse in Gegenden, in denen das Milchvieh im Sommer auf den Genufs von Klee angewiesen ist, da gerade auf unseren Kleeäckern grofse Mengen von Un- und giftigen Kräutern, z. B. Colchicum antumnale, Hyoscyamusarten, Datura Strammonium, Papaver somniferum u. a. m. Der Einwand Beedert's, dafs, wenn wirklich toxische Pflanzenalkaloide in die Milch gelangen würden, doch vorher das Vieh krank geworden sein müfste, ist nicht stichhaltig, weil nachgewiesen ist, dafs gerade die gefährlichen Alkaloide, wenn sie nicht gerade in sehr bedeutenden Quantitäten im Futter vorhanden sind, dem Vieh keinen Schaden zufügen, und dann scheuen sich unsere Landwirte durchaus nicht davor, ihre Milch selbst bei Krankheiten des Viehes zu verwerten. Die durch Milch hervorgerufenen Intoxikationen scheinen für die Ätiologie der Sommerdurchfälle der Kinder von Bedeutung zu sein. Die Cholera nostras der Kinder im ersten Lebensjahre fafst Vf. nicht nur als eine Infektionskrankheit, sondern auch als eine Intoxikation auf, welche letztere wohl auch durch Pflanzenalkaloide zu stande kommen könne. Alsdann bespricht Vf. die Schädlichkeit von mit Milchfehlern behafteter Milch (z. B. wss., salzige, schleimige, blaue, rote und Kolostralmilch). Eine wichtige Rolle spielt die Milch ferner bei der Übertragung von Typhus, Blattern, Scharlach, Diphteritis, Cholera etc. Schliefslich können noch Gesundheitsschädigungen durch den Übergang von schädlichen Metallen in die Milch aus den Aufbewahrungsgefäfsen verursacht werden. (MZ. **20**. 9—10. 21—23. Januar. Worms.) Proskauer.

Gaffky, *Desinfektion von Wohnungen.* Der Vortragende stellt folgende Schlufssätze auf. I. Von dem wertvollen Mittel zur Bekämpfung der Infektionskrankheiten, welches uns in der Desinfektion der Wohnungen zu Gebote steht, ist bisher nur in verhältnismäfsig geringem Umfange u. vielfach in wenig zweckentsprechender Weise Gebrauch gemacht worden. II. Die Vornahme der Wohnungsdesinfektion darf nicht lediglich dem Belieben der Haushaltungsvorstände überlassen bleiben; sie ist vielmehr für bestimmte Fälle im allgemeinen Interesse obligatorisch zu machen. III. In allen Fällen von behördlich angeordneter Wohnungsdesinfektion ist dieselbe ausschliefslich solchen zuverlässigen Personen zu übertragen, welche praktisch entsprechend vorgebildet sind und ihre Befähigung durch Ablegung einer besonderen Prüfung nachgewiesen haben. IV. Die Organisation der Wohnungsdesinfektion hat thunlichst im Anschlusse an öffentliche Desinfektionsanstalten zu erfolgen. V. Die Desinfektion kann in der Regel auf das Krankenzimmer, einschliefslich seines Inhaltes, sowie auf die von dem Kranken benutzten, bis dahin noch nicht oder nicht genügend desinfizierten Gegenstände beschränkt werden. VI. Für die Ausführung der obligatorischen Wohnungsdesinfektion sind genaue Anweisungen zu erlassen, bei deren Aufstellung u. a. folgende Gesichtspunkte in Betracht kommen: a. Für die verschiedenen Desinfektionskrankheiten sind verschiedene Desinfektionsverfahren vorzuschreiben. Dabei ist die Anzahl der Desinfektionsmittel thunlichst zu beschränken u. von allen Mafsregeln Abstand zu nehmen, deren Durchführbarkeit in der Praxis zweifelhaft erscheint, oder welche durch einfachere ersetzt werden können; b. die Anweisungen haben erforderlichen Falls auch die ländlichen Verhältnisse und insbesondere auch die Möglichkeit zu berücksichtigen, dafs ein Dampfdesinfektionsapparat nicht

Zeit noch nicht zur Verfügung steht; c. mit der Anwendung chem. Desinfektionsmittel mufs die gründlichste Reinigung stets Hand in Hand gehen. VII. Die Durchführung der obligatorischen Wohnungsdesinfektion bedarf einer fortlaufenden sachverständigen Überwachung. VIII. Die Kosten, welche durch die obligatorische Wohnungsdesinfektion erwachsen, sind aus öffentlichen Mitteln zu bestreiten.

Der Redner weist in seinen Auseinandersetzungen die Unzuverlässigkeit der gas- und dampfförmigen Desinfektionsmittel nach u. überhaupt die Unzulänglichkeit der Desinfektion, sobald man nur die Luft eines Raumes desinfizieren will. Die Infektionsstoffe sind feste in der Luft nur zeitweise schwebend erhaltene Stoffe, welche sich schnell mit dem Staube auf dem Fufsboden, den Wänden, Möbeln etc. niederschlagen und hier erst der Abtötung zugänglich werden. Daher mufs man auf die genannten Gegenstände sein Augenmerk richten. Für die Wände ist das Abreiben mit Brot oder das Übertünchen mit Kalk, das Besprengen mit 5%iger Carbolsäure jetzt üblich.

Bisher ist die Wohnungsdesinfektion nicht in zweckentsprechender Weise zur Anwendung gelangt; erst die neueste Zeit wendet diesem prophyhlaktischen Mittel gröfsere und eingehendere Aufmerksamkeit zu. Besonders hervorzuheben ist die Organisation der Wohnungsdesinfektion in Berlin. (DVG. **23**. 130—51. [12/9.*] XVI. Versamml. Ver. für öffentl. Ges.-Pfl. zu Braunschweig.) PROSKAUER.

Thomas M. Drown, *Die Filtration der natürlichen Wässer.* Der Vf. unterscheidet die kontinuierliche Filtration von der intermittierenden. Bei der ersteren findet nur eine Entfernung der suspendierten Teile statt, aber keine chemische Veränderung der gelösten; diese kann nur erfolgen durch Oxydation mittels reichlichen Sauerstoffzutrittes, wie sie bei der Bild. des Quellwassers in der Natur stattfindet u. bei der dieser nachgebildeten, intermittierenden Filtration. Aber auch die rein mechanisch wirkende kontinuierliche Filtration kann bei guter Durchführung gute Erfolge haben, u. der Vf. zeigt dies an dem Beispiele der Wasserreinigung in Berlin. Die Unterss. von PIEFKE (**90**. I. 801 u. **90**. II. 207) werden eingehend referiert, um zu zeigen, wie durch die weitporigen Filter die im W. enthaltenen Mikroorganismen zurückgehalten werden können u. welchen Einflufs gerade die im Filtermaterial angesammelten Bakterien auf die Reinigung des W. haben. Auch die in London eingeführte Wasserreinigung u. deren Erfolge werden besprochen. Neben der in diesen beiden Städten stattfindenden ziemlich langsamen Filtration giebt es auch noch eine raschere, bei der durch Behandlung des W. mit Alaun oder mit schwammigem Eisen in demselben Ndd. von Aluminium- oder Eisenoxydhydrat hervorgebracht werden, die mechanisch die suspendierten Verunreinigungen mit niederschlagen und gleichzeitig filtrierend wirken. Solche Methoden sind in Long Branch, Chattanooga, Amerika und in Antwerpen eingeführt worden. — Zur Gewinnung guten Trinkwassers ist es am besten, Quellwasser in die Städte zu leiten oder, wenn man gezwungen ist, zur Filtration seine Zuflucht zu nehmen, dieselbe eben so langsam vor sich gehen zu lassen, wie die Filtration des Regenwassers in der Natur erfolgt. Welchen Erfolg die intermittierende Filtration von Abwässern für deren Reinigung hat, ergiebt sich aus den zu Lawrence von dem Massachusets State Board of Health ausgeführten Verss.; auch Flufswasser ist in den nämlichen Anlagen filtriert worden und hat ein gutes Trinkwasser ergeben. (Journ. of the Association of Engineering Societes. [15/1.*] 90.]; ChN. **63**. 46—48 u. 56—58.) BODLÄNDER.

V. Storch, *Das Säuren des Rahmes.* Der eigentümliche Geschmack u. das Aroma gesäuerter Butter im Gegensatze zu der aus frischem Rahm gewonnenen süfsen Butter läfst es als unzweifelhaft erscheinen, dafs die aromatischen charakteristischen Bestandteile der gesäuerten Butter Prodd. des Säuerungsprozesses im Rahme sind. Höchst wahrscheinlich werden aber auch viele Fehler im Geschmacke u. Geruche

der gesäuerten Butter durch den Säuerungsprozeſs bedingt. Das „Reifen" (Säuern) des Rahmes beruht sicherlich auf gewissen Gärungsprozessen, namentlich auf der Milchsäuregärung. Um der Ursache gewisser Butterfehler, namentlich der öligen Butter, auf die Spur zu kommen, wurden mehrere, mit diesem Fehler behaftete Butterproben der bakteriologischen Analyse unterworfen, ohne indessen zu bestimmten Resultaten gelangen zu können. Als Ursache der sogen. talgigen Butter gelang es dagegen, eine bestimmte Bakterienform nachzuweisen, welche die Milch säuert und koaguliert, ungefähr wie die gewöhnlichen Säuerungsbakterien, denen sie auch in Form u. Gröſse ähnlich ist.

Die älteren Molkereisysteme (Holsteinische-, Wasser- u. Eismethode), die sich unter einander eigentlich nur durch die Temperatur der Milch unterscheiden, scheinen keinen Einfluſs auf die Entwickelung der genannten Butterfehler zu haben, u. letztere werden vielleicht besonders bei derjenigen Operation ausgebildet, die den meisten Mikroorganismen die günstigsten Wärmeverhältnisse bietet, nämlich bei dem Säuerungsprozesse.

In den letzten Jahren hat Vf. die Bakterien zu erforschen gesucht, welche nützlich u. notwendig für die rechte Säuerung des Rahmes sind. Es gelang, unter den vierzehn rein gezüchteten Säurebakterien zwei zu finden, die der Milch stets einen entschieden aromatischen Geruch verliehen, u. von diesen rief namentlich die eine einen besonders angenehmen, milden u. reinen, säuerlichen Geschmack hervor. Die mitunter geäuſserte Vermutung, wonach das Butteraroma wahrscheinlich aus den flüchtigen Säuren des Butterfettes gebildet sein soll, kann nach dem Vf. nicht richtig sein, denn die erwähnte Milchsäurebakterie bringt in absolut fettfreien Milchzuckerlgg., die nicht einmal Eiweiſskörper, sondern nur eine geringe Menge Pepton enthielten, denselben aromatischen Geruch hervor, wie in Milch oder Rahm. Für die Anwendung seiner Resultate in der Praxis schlägt Vf. vor, das Ansäuerungsmaterial für den Rahm täglich mittels Reinkulturen von passenden Bakterien frisch darzustellen, die von besonderen molkereibakteriologischen Laboratorien zu beziehen wären. Als Rohmaterial für den Säurewecker wäre ferner am besten zentrifugierte Magermilch zu benutzen, die vor dem Aussäen der Reinkultur auf 70° erhitzt u. gleich darauf wieder auf die Säuerungstemperatur gekühlt u. nötigenfalls mehrmals pasteurisiert wird. (18. Bericht vom landw. Vers.-Lab. in Kopenhagen; BIED. **20.** 48 bis 59. Jan.) SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

L. Sohncke, *Die Entdeckung des Einteilungsprinzipes der Krystalle durch J. F. C. Hessel. Eine historische Studie. Mit einer Tafel und zwei Holzschnitten.* Der Vf. führt den Nachweis, daſs nicht, wie allgemein angenommen wird, GADOLIN's 1871 erschienene, von 1867 datierte Arbeit, samt der übrigens nicht ganz vollständigen Ableitung, die BRAVAIS 1849 gab, die grundlegenden Arbeiten für die mathematische Einteilung der möglichen Krystallformen in 32 Klassen sind, sondern daſs der Professor an der Universität Marburg, J. F. C. HESSEL, schon 1830 in dem von ihm verfaſsten Artikel „Krystall" in GEHLER's Physikalischem Wörterbuche eine erschöpfende Darst. gegeben hat, so daſs ihm die Priorität hinsichtlich dieses Einteilungsprinzipes gebührt. (ZKr. **18.** 486—98. 31/12. 90. München.) NIES.

R. Prendel, *Einige Betrachtungen über Polymorphie u. Mimesie.* Durch Ausbau einer von CURIE ausgesprochenen Idee über den Zusammenhang zwischen der Form eines Krystalles und seiner Oberflächenenergie kommt der Vf. zu dem Satze, daſs von den dimorphen Körpern diejenigen die widerstandsfähigeren sein müssen, welche in ihren Krystallgestalten die höhere Symmetrie darstellen, weil die Form

von höherer Symmetrie bei gleichem Volum die kleinere Oberfläche besitzt. Ein Ausdruck dieser gröfseren Widerstandsfähigkeit kann in der gröfseren Häufigkeit gefunden werden, und so wird die folgende Tabelle als ein Beweis für die Richtigkeit des Satzes gegeben:

Eisenkies (tess.)	ist verbreiteter, als:	Markasit (rhomb.);
Zinkblende (tess.)	„ „ „	Wurtzit (hexag.);
Kobaltglanz (tess.)	„ „ „	Glaukodot (rhomb.);
Speiskobalt (tess.)	„ „ „	Spathiopyrit (rhomb.);
Silberglanz (tess.)	„ „ „	Akanthit (rhomb.);
Chloanthit (tess.)	„ „ „	Rammelsbergit (rhom.);
Wismutblende (tess.)	„ „ „	Agricolit (monokl.);
Granat (tess.)	„ „ „	Partschin (monokl.);
Arsenit (tess.)	„ „ „	Claudetit (monokl.);
Kalkspat (hexag.)	„ „ „	Aragonit (rhomb.);
Quarz (hexag.)	„ „ „	Tridymit (rhomb. oder monokl.);
Pyrargyrit (hexag.)	„ „ „	Pyrostilpnit (monokl.);
Rutil u. Anatas (quadr.) . . .	„ „ „	Brookit u. Edisonit (rhomb.);
Schwefel (rhomb.)	„ „ „	Schwefel (monokl.);
Enargit (rhomb.)	„ „ „	Clarit (monokl.);
Andalusit u. Sillimanit (rhomb.)	„ „ „	Disthen (monokl.);
Orthoklas (monokl.)	„ „ „	Mikroklin (triklin);
Skolezit (monokl.)	„ „ „	Skolezit (triklin).

Als Ausnahmen werden aufgeführt: die gleich seltenen Weifsspiefsglanz und Senarmontit, die gröfsere Seltenheit des Diamantes gegenüber Graphit, der Kalisalpeter, dessen rhombische Modifikation stabiler, als die hexagonale ist. Wiederum bestätigend verhält sich die Erscheinung, dafs Paramorphosen viel häufiger in dem Sinne einer Herausbildung der Modifikation von höherer Symmetrie, als umgekehrt beobachtet werden. Gleicherweise ist als Anstrebung einer gröfseren Widerstandsfähigkeit der Umstand zu deuten, dafs durch Verzwillingung und Mimesie sich die Körper niederer zu solchen höherer Symmetrie gruppieren, wobei der Vf. darauf hinweist, wie oft durch die Zwillingsbildung die Zahl der Kanten und Ecken der Einzelindividuen, also der zunächst angreifbaren Begrenzungselemente verringert wird, wie in einzelnen Fällen auch die Tendenz erkennbar ist, die als leichteste Lösungsflächen nachweisbaren Flächen durch die Verwachsung der Individuen unter einander oder mit der Unterlage zu verdecken u. zu schützen. (ZKr. **18**. 449—56. 31/12. 90. Odessa.) Nies.

O. Lehmann, *Über die Definition des Begriffes „Krystall“. Mit fünf Holzschnitten.* Das Unzulängliche der bisherigen Definitionen des Begriffes „Krystall“ wird durch Hinweis teils auf die Sphärokrystalle, teils auf die Existenz flüssiger Körper mit starker Doppelbrechung gezeigt. Die Möglichkeit, die ersteren als „sphärolitische Aggregate“ (Cohen) aufzufassen, wird zurückgewiesen, nachdem an Krystallen des Chinolyls die Ausfranzung zuerst regelmäfsiger Prismen an beiden Enden und die allmähliche Herausbildung von Sphärokrystallen durch Umbiegung dieser Ausfranzungen beobachtet wurde. Als anisotrope Flüssigkeiten werden Azoxyphenetol, Azoxyanisol und eine dritte ähnliche Verbindung beschrieben, wobei die Annahme eines sehr weichen festen Aggregatzustandes unannehmbar ist, weil sich die Körper in einer gleich schweren Fl. zu „mathematisch genauen Kugeln“ abrunden. „Die Richtung der optischen Elastizitätsaxen ist gegeben durch die Kraftlinien zwischen zwei diametral gegenüberliegenden Punkten auf der Kugel, diese als Magnetfeld gedacht, die Punkte selbst als Pole.“ Diese krystallinischen Fll. ent-

behren der Fähigkeit, feste Körper aufzulösen, mischen sich aber gegenseitig (flüssige Mischkrystalle). Die Beiziehung dieser „flüssigen Krystalle" führt zur Definition: „Krystall ist jeder chemisch homogene Körper, welcher bei Abwesenheit eines durch äufsere oder innere Spannungen hervorgerufenen Zwanges anisotrop ist. Derselbe hat die Eigenschaft, in übersättigter Lsg. zu wachsen." In weiterer Konsequenz dieses u. anderer Sätze wird die Polymorphie für unmöglich erklärt: „allotrope Modifikationen u. verschiedene Aggregatzustände eines Körpers sind in Wirklichkeit chemisch verschiedene Körper". (ZKr. **18.** 457—63. 31/12. 90. Karlsruhe.) NIES.

G. Smolař, *Beiträge zur Berechnung der Zwillinge und einiges über bemerkenswerte Verwachsungen der Pyritkrystalle. Geometrisch-krystallographische Studie. Mit einer Tafel.* Die in einem besonderen, dem mathematischen Teile folgenden Abschnitte der Arbeit besprochenen u. auf der Tafel abgebildeten Verwachsungen nach bis jetzt unbekannten Zwillingsgesetzen wurden an zwei Eisenkiesdrusen von Piemont und Elba beobachtet und sollten nach des Vfs. eigener Meinung wiederholt nachgewiesen werden, ehe sie als wirkliche Zwillingsgesetze gelten können. An einem Piemonter Krystalle wurde auch eine Gleitfläche parallel $12\bar{1}$ aufgefunden. (ZKr. **18.** 468—77. 31—12. 90. Smichov, Böhmen.) NIES.

P. Termier, *Notiz über den Leverrierit.* Zu Ehren von LE VERRIER, Ingenieur en chef des mines, belegt der Vf. mit dessen Namen ein nach mehreren (in der Arbeit übrigen, nicht angegebenen) Analysen auf die Formel $H_{10}Al_4Si_6O_{21}$ beziehbares Mineral mit D. 2,3—2,4. Von dem sehr ähnlichen Pholerit unterscheidet sich der Leverrierit durch die Auslöschungsschiefe u. geringe Doppelbrechung, vom schwarzen Glimmer durch ganz unbedeutenden Polychroismus. Die meist 1—4 mm, ausnahmsweise auch bis 15 mm grofsen, oft wurmförmig gewundenen Krystalle werden als rhombische mit dem Säulenwinkel = 128°, gewöhnlich von pseudohexagonalem Typus bestimmt. Es handelt sich um die von D. STUR als organischen Ursprungs gedeuteten und Bacillarites genannten Gestalten. Sie finden sich in den sandigen Thonen der Kohlenbecken an der Loire u. am Gard u. werden für metamorphische Produkte erklärt. Bei einem zweiten Vorkommen ist das tragende Gestein ein quarzhaltiger Porphyr. Für diesen Leverrierit, welcher sich von dem in den Thonen eingeschlossenen, durch eine etwas gröfsere Doppelbrechung auszeichnen soll, wird eine primäre Entstehung angenommen. (BMfr. **13.** 325—30. 13/1. [11/12.* 90.] Paris.) NIES.

P. Termier, *Notiz über Orthoklas- u. Quarzgänge in den Schichten des Kohlenbeckens von Saint Etienne.* Die diskordant zu unterteufenden Glimmerschiefer gelagerten untersten Schichten der Kohlenformation bestehen aus zum Teil stark verkieselten Sandsteinen. Gerade in den weniger verkieselten Partien treten, gewissermafsen als lokale Konzentration des kieseligen Materiales, meist 3—4 cm, bisweilen auch 25—30 cm mächtige Gänge auf, welche teils aus Quarz, teils aus einem Gemenge von Quarz und Orthoklas, teils aber auch nur aus Orthoklas gebildet werden. Der Feldspat der letzteren, welche zeitweise zu technischen Zwecken abgebaut wurden, enthält 9—15%, im Mittel 13% Kali. Er bildet kleine, nur selten bis 1 cm grofse, bisweilen nach dem Karlsbader Gesetz verzwillingte Individuen. Nur einmal wurde als Begleiter Anorthit beobachtet, Oligoklas niemals. (BMfr. **13.** 330—34. 13/1. [11/12.* 90.] Paris.) NIES.

A. Des Cloizeaux, *Notiz über eigentümlich gestaltete Krystalle von Kupferkies von Cuba. Mit einem Holzschnitte.* Die betreffenden Krystalle ähneln sehr den von PENFIELD beschriebenen aus Pensylvanien (C. **90.** II. 599). Speziell der abgebildete erhält eine an ein Deltoiddodekaeder erinnernde Gestalt durch die Entwickelung des Skalenoeders 538 u. des Sphenoids 401 im Gleichgewicht. (BMfr. **13.** 335—36. 13/1. [11/12.* 90.] Paris.) NIES.

J. Morel, *Dimorphismus des Bleinitrates.* Rhomboederähnliche Krystalle, welche der Vf. durch mehrfaches Erhitzen und Abkühlen einer freie Salpetersäure enthaltenden Lsg. erhielt, erwiesen sich als monoklin und aus 001.110.011 zusammengesetzt. Die Parameter wurden zu a : b : c = 0,7858 : 1 : 2,7185; ac = 70° 22′ bestimmt. Eine nahe Übereinstimmung mit Kaliumchlorat ergiebt sich, wenn 110 als 111 aufgefaſst wird; es resultiert dann, mit den von RAMMELSBERG für Kaliumchlorat angegebenen Werten verglichen:

Bleinitrat: a : b : c = 0,7858 : 1 : 2,5830; ac = 87° 9′;
Kaliumnitrat: a : b : c = 0,8256 : 1 : 2,3502; ac = 89° 47′.

Die Identität der Krystalle mit einer Verb. von der Formel PbN_2O_6, welche 67,4% PbO und 8,5% N erfordert, wurde durch zwei analytische Bestimmungen nachgewiesen: PbO = 67,2% u. N = 8,0%. (BMfr. **13.** 337—39. 13/1. [11/12.* 90.] Paris.) NIES.

H. Dufet, *Über die Bestimmung der optischen Elemente bei triklinen Krystallen und Anwendung auf Kaliumdichromat. Mit fünf Holzschnitten.* An einer Unters. der Krystalle des Kaliumdichromates werden die bei dem vom Vf. konstruierten Polarisationsmikroskope anzuwendenden Beobachtungs- u. Berechnungsmethoden vorgeführt. (BMfr. **13.** 341—53. 13/1. [11/12.* 90.] Paris.) NIES.

F. Gonnard, *Über rechtwinkelige Zwillinge des Schwerspats von Champeix, Puy de Dôme. Mit drei Holzschnitten.* Die abgebildeten Verwachsungen sind aus vier Einzelindividuen mit 110 u. 102 als vorherrschenden u. 001 u. 011 als untergeordneten Flächen gebildet. Je zwei von ihnen liegen parallel, bez. rechtwinkelig zu einander, eine Verwachsung, die als tesserale der rhombischen Individuen u. als der Neigung der Zwillingskrystalle entsprechend gedeutet wird, wonach bei Gruppierung von Einzelindividuen untergeordneter Symmetrie eine höhere Symmetrie sich anbahnt. (BMfr. **13.** 354—56. 13/1. [11/12.* 90.] Paris.) NIES.

G. Friedel, *Über den Melanophlogit. Mit drei Holzschnitten.* Aus den Unterss. eines ziemlich bedeutenden Materiales dieser LASAUX'schen Spezies schliefst Vf. auf quadratische Formen: sechs quadratische Pyramiden liegen mit ihrer Spitze gegen das Zentrum des Pseudowürfels, dessen Flächen die Basis der Pyramiden bilden. Diese Würfelflächen selbst stellen sich bei genauer Messung als aus je zwei Flächen zusammengesetzt heraus, welche in der Diagonale an einander stofsen, und deren Normalen einen Winkel von 88° 37′ bilden. Hiernach würde es sich um hemiëdrisch-hemimorphe Formen handeln. Häufiger als solche Krystalle sind kugelförmige Aggregate, deren Identität mit den Würfeln auf optischem u. chemischem Wege bewiesen wurde. Die von MALLARD (C. **90.** II. 717) beschriebenen Einschlüsse finden sich nur dort, wo Krystalle oder Aggregate in einem Umwandelungsprozesse zu Quarz begriffen sind, welcher mitunter, vollkommen abgeschlossen, nur noch Quarz als tragende Substanz der Formen zeigt. Dabei bilden sich an Effloreszenzen erinnernde Krusten, die aus Gips bestehen, als Einwirkungsprodd. der sich abscheidenden SO_3 auf Kalk. Die chem. Unters. lieferte für die Krystalle als wesentliche Bestandteile 93,18% SiO_2 u. 6,19% SO_3, so dafs der Körper auf die Formel $SO_3.20SiO_2$ zu beziehen wäre, welche 93,18% SiO_2 u. 6,21% SO_3 erfordert. Geringe Mengen von Kohlenstoff, W., Strontiumsulfat und Eisen (vermutlich auch als Sulfat) werden als Verunreinigungen aufgefafst; D. 2,030. In der Kruste, in welche der Melanophlogit eingebettet liegt, lassen sich stark polarisierende Körner, vermutlich Quarz, unterscheiden; im übrigen ergab die Analyse neben Spuren von SO_3 8,62% W. und 91,18% SiO_2, also Opal. Auf die Einwirkung von Schwefelsäuredämpfen auf Opal führt der Vf. die Bildung des Minerals zurück. Aufser diesem *quadratischen Melanophlogit* wurde noch ein in denen des Tridymits äufserst ähnlichen Formen krystalli-

sierender *hexagonaler Melanophlogit* beobachtet mit der D. 1,99 u. den wohl kaum auf eine andere Formel deutbaren Analysenresultaten 93,2% SiO_2 und 5,7% SO_3. (BMfr. **13.** 356—72. 13/1. [11/12.* 90.] Paris.) NIES.

E. Jannetaz, *Notiz über den orthoklastischen Feldspat der Basalte von Royat.* Am Puy Montaudoux dicht bei Royat, Puy de Dôme, steht ein aus Augit, Labrador und Olivin bestehender Basalt an, in welchem sich, porphyrartig eingewachsen, glasartige Feldspate vorfinden, die optisch mit allen Eigenschaften des Orthoklas reagieren und, wie folgt, zusammengesetzt sind, der Formel $R^I_2Al_2Si_6O_{16}$, in welcher R^I etwa gleiche Mengen von K und Na bedeutet, entsprechend:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	Summe	D.
66,83	19,2	0,6	6,29	6,8	99,72	2,55—2,62.

(BMfr. **13.** 372—76. 13/1. [11/12.* 90.] Paris.) NIES.

O. Lüdecke, *Über Heintzit, ein neues Borat von Leopoldshall. Mit sechs Holzschnitten.*

L. Milch, *Über ein neues krystallisiertes Borat (Hintzit) von Stafsfurt. Mit einem Holzschnitte.*

W. Feit, *Bemerkungen zu der Arbeit von O. Lüdecke: Über Heintzit.* Trotz aller Verschiedenheit in den Einzelangaben, von denen die Differenzen hinsichtlich der krystallographischen Eigenschaften wohl zum Teil auf die von den Vffn. verschieden gewählten Stellung zurückführbar sind, unterliegt es gar keinem Zweifel, dafs beide Forscher das gleiche Mineral untersuchten, wobei die Lsg. der Widersprüche späteren Arbeiten überlassen bleibt. Da nun nach den von P. GROTH beigegebenen Notizen LÜDECKE seiner jetzt vorliegenden Arbeit schon 1886 und 1889 vorläufige Mitteilungen vorausgehen liefs, während MILCH eine solche erst 1890 veröffentlichte, so würde LÜDECKE die Priorität gebühren. Die wichtigsten Untersuchungsresultate sind im Folgenden zusammengestellt und mit LÜDECKE u. MILCH dem Autor nach kenntlich gemacht:

	Krystallsyst.	a : b : c	ac	Spaltbarkeit
LÜDECKE	monoklin	1,2912 : 1 : 1,7572	57° 41,4′	001,102,010 (schwach)
MILCH	monoklin	2,1937 : 1 : 1,73385	80° 12′	100,001

LÜDECKE bezieht die Resultate seiner Analyse auf die Formel $H_2KMg_2B_{11}O_{20} + 6H_2O$, MILCH diejenigen einer von BAURATH ausgeführten $H_4KMg_2B_9O_{18} + 6H_2O$:

		B_2O_3	MgO	K_2O	Na_2O	Cl	H_2O	Summe	D.
L.	gef.	60,53	12,23	7,39	—	—	19,85	100	2,109—2,129
	ber.	60,28	12,55	7,39	—	—	19,77	100	—
M.	gef.	52,39	13,80	8,14	0,39	0,35	23,83	98,90	2,127
	ber.	54,44	13,84	8,16	—	—	23,56	100	—

Die wasserhellen, gipsähnlichen Krystalle fanden sich in den Knollen des Pinnoït in der Kainitregion zu Stafsfurt und Leopoldshall. — FEIT hielt eine Identität des im Obigen als neu beschriebenen Borats mit seinem *Kaliborit,* den er, ebenfalls mit Pinnoït in Schmidtmannshall bei Aschersleben auffand (**89.** II. 890), für wahrscheinlich, indem er die Differenzen gegen LÜDECKE's Analyse namentlich auf die von diesem angewandte Methode der Borsäurebestimmung zurückführt und eine direkte Bestimmung des W. und eine Berechnung der Borsäure aus der Differenz für zuverlässiger erklärt. Eine Umrechnung der LÜDECKE'schen Analyse in diesem Sinne ergiebt 56,29% B_2O_3 (Kaliborit: 57,46%) und 24,09% W. (Kaliborit: 24,00%). — LÜDECKE: ZKr. **18.** 481—85. 31/12. 90. Halle. — MILCH: ZKr. **18.** 478—80. 31/12. 90. Breslau. — FEIT: ChZ. **15.** 115. 30/1.) NIES.

A. F. Foerste, *Über die oolithischen Eisenerze der Clintongruppe.* Der Vf. fand, dafs die oolithische Struktur der Eisenerze, welche in den Alleghany Mountains der Clintongruppe (Obersilur) eingelagert sind, keine eigentliche sphäroidische, sondern vielmehr auf präexistierende Bryozoen zurückzuführen ist. Es finden sich alle Stadien der Vererzung sowohl der Bryozoen, wie auch des verkittenden Cements, u. mitunter sind die Reste noch bestimmbar. Über die Prozesse, welche die Zurundung der organ. Fragmente herbeigeführt haben könnten, läfst sich etwas Sicheres nicht angeben. (Sil. [3.] **41**. 28—29. 1/1.) Nies.

L. V. Pirsson, *Über einige eigentümlich entwickelte Kalkspatkrystalle. Mit sechs Textfiguren.* Die 20—25 cm grofsen Krystalle stammen von Guanajuato, Mexiko (bei dem flächenreichsten ist die Herkuft nicht ganz sicher), u. sind im wesentlichen Zwillinge nach $-\frac{1}{2}R$, deren Einzelindividuen neben einer Anzahl von sonstigen Flächen, zum Teil mit sehr komplizierten Parametern, vorwaltend R_5 aufweisen.

Ihr eigentümliches Ansehen erhalten sie durch Verzerrungen, wobei um so mehr monoklinen ähnliche Formen entstehen, als der einspringende Winkel der Zwillinge durch Aufwachsung auf das Gestein verborgen ist. Der Arbeit ist eine vollständige Winkeltabelle der beobachteten Formen beigegeben. (Sil. [3.] **41**. 61—64. 1/1. [Juni 90.] New-Haven. Min. Lab. d. Sheffield Scientific School.) Nies.

E. W. Perry, *Mineralien vom Snake Hill, New-Jersey.* An diesem, wie der bekannte 8 km davon entfernt gelegene Bergen Hill, aus „Trap" bestehenden Hügel wurde eine Reihe von *Zeolithen* aufgefunden, darunter *Gmelinit* und *Pektolith* von ganz besonderer Schönheit. (Sil. [3.] **41**. 73. 1/1.) Nies.

S. L. Penfield, *Spangolith, ein neues Kupfermineral. Mit fünf Textfiguren.* (ZKr. **18**. 498—506. New-Haven. — C. **90**. I. 337 u. II. 263.) Nies.

S. L. Penfield, *Über Connellit von Cornwall, England.* (ZKr. **18**. 507—11. 31/12. 90. New-Haven. — C. **90**. II. 264.) Nies.

S. L. Penfield, *Kupferkieskrystalle aus den French Creek Eisengruben, St. Peter, Chester County, Pennsylvanien. Mit neun Textfiguren.* (ZKr. **18**. 512—16. 31/12. 90. New-Haven. — C. **90**. II. 597.) Nies.

A. Streng, *Kleine Mitteilungen aus dem mineralogischen Institute der Universität Giefsen. Vivianit von Weckesheim* in der Wetterau, in einer sandartigen, graubraunen Schicht der hangenden Letten der Braunkohle, reichlich in Form erdiger oder krystallinischer Knollen ausgebettet, die, anfangs weifslich, an der Luft oft erst ihre blaue Farbe annehmen; die Konkretionen setzen sich aus kleinen, linsenförmig gebogenen Kryställchen zusammen; an Spaltstückchen erkennt man, dafs die Blaufärbung der Kryställchen nur eine oberflächliche ist u. innerhalb der Oxydationszone liegt, während die Substanz innerer Teile im Dünnschliffe hellgelb u. nur schwach pleochroitisch ist. Die Matrix der Vivianitknollen ist thoniger, lockerer, mit Eisenhydroxyd u. etwas Quarz, Magnetit u. Titaneisen gemengter Spateisenstein. *Chabasit* u. *Phakolit* östlich der Ganseburg finden sich reichlichst aus dem Mandelsteine eines basaltischen Gesteines im Ackerboden ausgewittert in Krystallen bis 1,5 u. 2 cm als Durchkreuzungszwillinge vorwaltender Rhomboeder, oder in der Kombination $\frac{2}{3}P2$, $-\frac{1}{2}R$, $-2R$, R ebenfalls als Durchkreuzungszwillinge. *Bemerkungen über den Melanophlogit.* Das von v. Lasaulx entdeckte, von Spezia wiederholt untersuchte Mineral von Racalmuto u. Fontana fredda sitzt auf einer dünnen Opalkruste auf u. bildet Würfelchen von 0,5 mm bis 2,5 mm Kantenlänge, neben Würfeln auch Pyramidenwürfelflächen, welche auf grund von Schimmermessungen wohl $\infty O2$ angehören. Das der Unters. zu Grunde liegende Material ist dreierlei Art: farblose, nur innen braune Würfel mit Calcit als Unterlage; mittelgrofse, hellbräunliche Kryställchen mit Calcit u. Schwefel als Unterlage; dunkelbraune, gröfsere, schlecht u. stark

drusig entwickelte, eine Kruste bildende Krystalle, welche jedoch in den unteren $^2/_3$ Dritteln aus weifsem Opal bestand.

Die Resultate der Analysen LASAULX's (1.) u. SPEZIA's (2.) waren die folgenden:

	SiO_2	Fe_2O_3 Al_2O_3	SO_3	H_2O
1.	90,68	0,70	6,31	2,86
2.	91,78	0,25	5,60	2,42.

Vf. suchte die sehr wichtige Frage zu entscheiden, in welcher Form die SO_3 der Analysen vorhanden ist. Mikrochemischer Nachweis, nach Behandeln mit Schwefelkohlenstoff, HF u. HCl, Zusatz von $CaCl_2$ lieferte keine Gipsnädelchen. Die aus farblosen Würfeln bestehende Kruste gab nach Aufschliefsen mit Na_2CO_3 nur geringe Mengen SO_3, die braune Kruste aufgeschlossen, aber vorher geglüht, 2,57% SO_3, aufgeschlossen ohne vorheriges Glühen 3,82 SO_3. Quantitative Bestimmungen in Aufschlüssen mit Flufssäure lieferten nur ganz geringe Mengen SO_3. Die Schwefelsäure entsteht offenbar erst beim Aufschliefsen mit Na_2CO_3, u. ist sicher ursprünglich lediglich als S vorhanden, nur fragt sich, ob als mechanische Beimengung oder im SiO_2-Molekül. Fast mit Sicherheit sprechen Dichtebestimmungen für erstere Möglichkeit, denn die braun gefärbten Krystalle ergaben: 2,044, die lichter bräunlichen bis farblosen 2,586 u. 2,562. Die mechanische, die dunkelbraune Farbe bedingende Beimengung von Schwefel drückt also, wie zu erwarten, die D. beträchtlich herab, während die reine Substanz annähernd D. = Quarz hat. Doch ist auch mehr oder weniger Opal beigemengt, der sich bei Analysen schwer trennen liefs. Vf. ist geneigt, den Melanophlogit für eine Pseudomorphose nach Fluorit anzusehen. (Ber. d. oberrh. Ges. 1890. 115—28.) SAUER.

A. K. Dambergis, *Die silberhaltigen Mineralien der griechischen Insel Melos.* Die vulkanische, noch im Stadium der Solfataren- u. Fumarolenthätigkeit befindliche, zur Cykladengruppe gehörige Insel Melos weist verschiedenerlei technisch verwertbare Mineralien u. Gesteine auf; Schwefelabsetze, die mit 35% stark zersetzte Trachyte imprägnieren (Gewinnung 2 Mill. kg), Mühlsteintrachyte, Gipslager von seltener Reinheit u. Manganerzlager. Hierzu kommen noch die neuerdings entdeckten Silbererze, welche in stark zersetzten Trachyten, Thonen u. dichten, krystallinischen Baryten, zum Teil mit Bleiglanz auftreten. Während aber nur 10% Blei vorhanden sind, liegt der Gehalt der erzführenden Massen an Silber pro Tonne zwischen 350—2000 g; in demselben Gesteine findet man z. B. Chlorsilber u. Schwefelsilber u. gleichzeitig silberhaltigen Bleiglanz in Schnüren. Diese hochprozentigen Silbererze scheinen eine beträchtliche Verbreitung auf Melos zu besitzen, u. wurden durch Schürfungen im westlichen wie östlichen Teile der Insel, vornehmlich bei Hagia Triada, Mira Cilia u. Apollonia nachgewiesen. Man schätzt die Silbererz führenden Ablagerungen auf mehrere Millionen Tonnen. (Ö. **38.** 503—4. [25/10. 90.].) SAUER.

L. J. Igelström, *Mineralogische Mitteilungen aus Schweden.* 1. Über ein neues, zu der Gruppe des Olivins, u. zwar zum Knebelit, $[SiO_4Mn(Fe)_2]$, gehöriges Mineral: *Talkknebelit* von der Eisengrube Hilläng, Kirchspiel Ludvika, Dalekarlien; dasselbe ist lichter als der sogen. Eisenknebelit, sehr konstant mit winzigen, roten Granaten durchwachsen, u. enthält mehr MgO, wenigstens nahe 5%, während im Eisenknebelit bis jetzt nur 3% nachgewiesen wurden. (Ob dieses Mehr schon eine Abtrennung vom Eisenknebelit rechtfertigt, möchte dem Ref. fraglich erscheinen.) Die Analyse ergab nach Abzug von beigemengtem Granat in %:

SiO_2	FeO	MnO	MgO
31,1	42,6	21,6	4,7.

Wahrscheinlich ist der FeO-Gehalt etwas zu hoch, da es nicht vollständig gelang, den eingewachsenen Magnetit zu entfernen. — 2. *Ferrostibian*, ein neues Mineral von

der Hausmannit- u. Braunitgrube Sjögrufvan, scheint monoklin zu sein mit den Formen 0P(001), $\infty \bar{P} \infty$ (100) $\infty \breve{P} \infty$ (010), bildet fast 3 cm grofse, schwarze Krystalle mit halbmetallischem Glanze, braunschwarzem Striche u. H. 4. Das Mineral wird im Dünnschliffe blutrot durchsichtig, giebt auf Kohle bei Reduktion Antimonbeschlag. Löst sich nur allmählich unter wechselnder Behandlung mit HCl und Schmelzen des Rückstandes mit Natroncarbonat. Es ist nicht ganz sicher, dafs nicht neben den angeführten Oxydulen auch die zugehörigen Oxyde vorhanden sind. Es wurde gefunden:

Sb_2O_5	FeO	MnO	H_2O
14,80	22,60	46,97	10,34,

dazu an Verunreinigungen:

SiO_2	(MgCa) CO_3
2,24	2,14.

Pleurasit, neues wasserhaltiges Arseniat von MnO und FeO aus Sjögrufvan, sitzt auf den Seiten des Arseniopleïts (πλευρας an der Seite) in cm-dicken Bändern von blauschwarzer Farbe, die im Dünnschliffe schwach blafsrot durchscheinend werden. H. 4; Strich schwarz mit Stich ins Blafsrote; schmilzt auf Kohle zu einer schwarzen, magnetischen Kugel, giebt Geruch von Arsenik etc., wurde bisher nur qualitativ untersucht. Vorkommen stets mit Arseniopleït verknüpft. — *Stibiatil,* ein neues Antimoniat von Sjögrufvan, bildet 5—8 mm grofse, in Polyarsenit eingewachsene, wahrscheinlich monokline Krystalle von tiefschwarzer Farbe; Strich schwarz, Härte wie bei Hausmannit, Bruch körnig, unschmelzbar vor dem Lötrohre, mit Soda auf Kohle Reduktionsbeschlag von Antimon, im Kolben nicht wenig W.; in HCl ll. mit gelber Farbe; eine mit nur 4 cg ausgeführte Analyse ergab:

FeO	Mn_2O_3	Sb_2O_5
26	44	30.

Bemerkenswert ist der hohe Eisengehalt, welcher das Mineral zu dem FeO-reichsten Manganstibiat macht. — *Neotesit,* ein neues Mineral, stammt ebenfalls von der Hausmannit- u. Braunitgrube, kommt zusammen mit Tephroit, Pyrrhoarsenit u. Calcit vor u. gleicht äufserlich rötlichem Orthoklas mit Spaltflächen; H. jedoch nur 5. Pulver blafsrötlich, erinnert auch an Rhodonit, wird von HCl u. H_2SO_4 vollkommen zers. Die Analyse ergab:

SiO_2	MnO	FeO	MgO	H_2O
29,50	40,60	Spur	20,05	9,85,

also die Formel $2ROSiO_2 + H_2O$. Es ist gewissermafsen ein Tephroit mit W., daher auch seine enge Verknüpfung mit diesem. Die übrigen Glieder dieser Gruppe sind: Inesit, $3RSiO_3 + 2H_2O$; Hydrorhodonit, $RSiO_3 + H_2O$; Neotesit, $RSiO_4 + H_2O$. (R = Mn, Mg, Ca). Es wäre unrichtig, zu vermuten, dafs der Neotesit durch einfache H_2O-Aufnahme entstanden sei, da Tephroit, wenn er verwittert, W. in beliebigen Mengen aufnimmt. — *Jacobsit und Braunit* auf einer neu entdeckten Lagerstätte bei Glakärn, Kirchspiel Linde, Gouv. Örebro; das erstere Mineral, ein sonst nur unwesentlicher Bestandteil gewisser Erzlagerstätten (Langban, Nordmark etc.) bildet hier geradezu ein Erzlager für sich, wird begleitet von Braunit, Rhodonit, gelbem Granat u. liegt in Hälleflinta. Die Analyse des Jacobsits ergab:

Fe_2O_3	MnO[1]	MgO
60,57	38,67	0,76;

[1] Nebst Mn_2O_3.

da aber nach anderen Analysen beträchtliche Schwankungen vorkommen, so hat man die Formel im allgemeinen zu schreiben:

$$(MnFeMg)O,\ (MnFe)_2O_3.$$

Das Mineral ist stark magnetisch. (MJa. 1890. I. 248—62.) Sauer.

H. Traube, *Pyrargyrit von Kajánel in Siebenbürgen*, war von dort zwar be[illegible] kannt, bisher jedoch noch nicht näher beschrieben. Die Erzgänge setzen in grün[illegible] steinartigen Eruptivgesteinen auf, die Gangmasse besteht vorwiegend aus horn[illegible] artigem oder krystallisiertem Quarz, in welchem verschiedene Silbererze, Gal[illegible] Pyrit etc. vorkommen. Das untersuchte Rotgültigerz bildet winzige, millimeter[illegible] Kryställchen mit den Formen: ∞P_2, $\frac{\infty R}{2}$, $-\frac{1}{8}R$, $-\frac{1}{2}R$, $-\frac{3}{2}R$, $\frac{1}{4}R3$, [illegible] $-2R^{3}/_{2}$. D. 5,76, Zus.:

Ag	As	Sb	S (a. d. Diff.)
60,45	1,02	20,66	17,87.

(MJa. 1890. I. 286—89.) Sau[illegible]

Lenze, *Beiträge zur Mineralogie Württembergs*. 1. Blauer Schwerspat von [illegible] mendingen aus weifs. Jura ζ, zusammen mit Calcit, aber jünger als dieser; zum [illegible] wohl ausgebildet im Thon, aus welchem die Krystalle ausgeschlämmt werden kö[illegible] Dieselben sind nach 0P tafelförmig entwickelt, werden bis 6 cm lang u. bilden [illegible] verschiedene Typen; sie sind schwach smalteblau, auch grau, stark dichroitisch. [illegible] Färbung, von organischer Substanz herrührend, verschwindet beim Glühen. 2. [illegible] Kalkspat von derselben Lokalität, meist auf Klüften des Cementmergels (mit ve[illegible] tertem Pyrit) von der Form ∞R, $-\frac{1}{2}R$, R, R3, $-2R$; Zwillingslamellen [illegible] $-\frac{1}{2}R$. 3. Quarz, Gips u. Kalkspat von Blaubeuren im Kieselkalk derselben Ju[illegible] stufe. 4. Kalkspat als Kluftausfüllung von Thalfingen, ebenfalls aus weifs. J[illegible] 5. Kalkspat aus Drusen des Hauptmuschelkalkes von Marbach: vorherrschend [illegible] mit 2R, $-\frac{1}{2}R$, ∞R. 6. Quarz aus weifs. Jura ζ bei Owen in kleinen wasserh[illegible] Krystallen zwischen Calcit. 7. Pseudomorphosen von Mergel nach Steinsalz [illegible] Kornthal. (Ver. für vaterl. Naturk. Württemb. 1888. 115—30; MJa. 1890. I. [illegible] bis 396. Ref. BAUER.) Sau[illegible]

A. Koch, *Neuere Mineralvorkommnisse von Rezbanya*. Szajbelyit (Boromag[illegible] in dichtem Kalksteine, Cosalit, ($Bi_2S_5Pb_2$), im Elisabethstolln, Kieselzinkerz [illegible] Malachit, Apophyllit auf Wollastonit der Kontaktzone mit Calcit u. Grossular a[illegible] Valea Sacca, Laumontit mit Bleiglanz u. Blende auf körnigem Kalk im Maria-[illegible] Grünsteinstolln. (Mediz.-naturw. Mitt. 1888. 102; MJa. 1890. I. 396. Ref. Ba[illegible] Sau[illegible]

A. Koch, *Mineralogische Mitteilungen aus Siebenbürgen*. Neues Krystal[illegible] vorkommen von Verespatak, von der Grube Maria-Himmelfahrt, in 4 mm gr[illegible] Kryställchen mit vorherrschendem O, $\infty O \infty$, untergeordnet ∞O u. 2O2; Zwi[illegible] nach O; teils in Thon eingebettet mit Quarzkörnchen, u. Calcit auf Klüften, [illegible] noch im festen Gestein (Quarztrachyt). — Gold von Csebe (Hunyad. Komm.) [illegible] Klüften zersetzten Andesites, welche mit dicker Eisenrostkruste überzogen; in $\frac{1}{4}$ [illegible] grofsen, rundlichen Kryställchen mit O u. $\infty O \infty$, zusammen mit Quarz u. A[illegible] vorkommend. Laumontit im Dacit von Kis-Sebes über Desmin u. Calcit; desgl. [illegible] Toroczoko in Augitporphyr mit Heulandit u. Chabasit. (Mediz.-naturw. Mitt. [illegible] 228—35; MJa. 1890. I. 397—98. Ref. BAUER.) Sau[illegible]

A. C. Gill, *Über einige Mineralien der Chromerzgruben von Montgomery [illegible] Maryland*. In dem Muttergesteine, dem Serpentin, trifft man neben den Chrom[illegible] *Chromturmalin* in langen, dunkelgrünen Nadeln mit Pleochroismus o = chrom[illegible] e = grünlichgelb, mit den Einschlüssen von Chromit und gelben Körnchen [illegible] ? Perowskit. Eine von CHATARD ausgeführte Analyse ergab:

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	C_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	NiO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	[illegible]
1.	36,56	0,09	32,58	8,90	4,32	0,79	0,05	0,75	9,47	0,13	2,22	[illegible]
2.	42,21	—	34,55	—	2,03	1,03	—	0,47	3,13	9,16	0,82	[illegible]

In 1 überdies Fl 0,06; P_2O_5 0,04. Analyse 2 bezieht sich auf mit dem Turmalin vorkommenden Fuchsit. Auf dem Chromeisensteine u. Serpentin zeigen sich Rutilüberzüge. (JOHN HOPK. Univ.-Circ. **75**. 100; MJa. 1890. I. 409. Ref. BAYLEY.) SAUER.

G. Flink u. **A. Hamberg**, *Über krystallisierten Sarkinit (Polyarsenit) von der Harstigsgrube bei Pajsberg.* Ein rotes Arseniat dieser Grube stimmt mit Sarkinit SJÖGREN's u. Polyarsenit IGELSTRÖM's überein; die gemeinsame Formel ist: $(MnO)_4 As_2O_5 + H_2O$. Der Sarkinit von Harstigen ist rosenrot, Strich etwas leichter. D. 4,32, H. 4—5; krystallisiert monoklin. a : b : c = 2,0013 : 1 : 1,588; β = 117° 46′; Formen: ∞P$\breve{\infty}$, oP, 2P∞, P ($\bar{1}$11), ∞P∞. Ebene der optischen Axen in letzter Fläche; erste Mittellinie mit der c-Axe 54° im spitzen Winkel β. Doppelbrechung stark u. negativ. In Hohlräumen der Eisenerze mit Brandsit, Calcit, Baryt. (Geol. Fören. **10**. 380. Stockholm. MJa. 1890. I. 410—11. Ref. SCHEIBE.) SAUER.

F. Rinne, *Über morphotropische Beziehungen zwischen anorganischen Sauerstoff- und Schwefelverbindungen.* Die auffälligen Beziehungen zwischen Zinkit (ZnO) u. Würtzit (ZnS), beide hexagonal hemimorph mit AV $a : \frac{c}{2}$ = 1 : 0,8109 (1) und a : c = 1 : 0,8002 (2) hatten Vf. veranlaſst, solche auch für andere O- u. S-Verbb. aufzusuchen; in dieser Hinsicht ergab sich folgendes:

Sb_2O_3 (Valentinit) rhombisch a : b : c = 1,174 095 : 1 : 1,00 998
Sb_2S_3 (Antimonglanz) „ a : b : c = 0,99 257 : 1 : 1,01 789;

spaltbar übereinstimmend nach ∞P$\breve{\infty}$ (010); in Valentinit a- u. c-Axen verdreifacht.

Bi_2O_3 (künstlich dargestellt) rhombisch a : b : c = 0,8165 : 1 : 1,0640
Bi_2S_3 (Wismutglanz) „ a : b : c = 0,9640 : 1 : 0,985.

Während in beiden Fällen die c-Axen übereinstimmen, treten in gleicher Weise Abweichungen an den a-Axen hervor.

As_2O_3 (Claudetit) monoklin a : b : c = 1,212 : 1 : 1,0335, a u. c. verdreifacht
As_2Sr (Auripigment) rhombisch a : b : c = 0,924 : 1 : 1,0524.
β = 87° 2′ 56″; β = 90°;

auch hier wieder beträchtliche Unterschiede in den a-Axen; es ist noch zu untersuchen, ob Auripigment, wie schon BREITHAUPT vermutete, nicht auch monoklin ist. Die Verbb. $\overset{II}{R}O$ u. $\overset{II}{R}S$ bilden isodimorphe Reihen, welche dem regulären u. hexagonalen Krystallsysteme angehören; doch weisen dieselben, auch wenn man die künstlichen Prodd. einbezieht, noch merkliche Lücken auf.

CdO u. CdS, drei Ausbildungsformen bisher bekannt; das CdO künstlich in oktaedrischen Krystallen, CdS isomorphe Beimischung zur regulären Zinkblende und selbständig als Greenockit in hexagonalen Krystallen (a : c = 1 : 0,8109. — Die Mn-Gruppe ist vollständig entwickelt.

MnO (Manganosit) regulär mit 0, ∞O, ∞O∞, spaltbar nach Würfel; MnS (Manganblende) regulär, tetardoedrisch-hemiëdrisch; die hexagonale Ausbildung ist ausgesprochen in der isomorphen Beimischung von MnO zum Rotzinkerz, dessen rote Färbung dadurch bedingt wird, als MnS zum Erythrozinkit Zn(Mn)S. — FeO zwar nicht selbständig, sowohl dem Periklas (MgO), als auch dem Manganosit beigemengt; FeS desgl., nur als isomorphe Beimischung in Zinkblende u. Eisennickelkies (mit NiS). Als hexagonalen Repräsentanten muſs man wohl den Magnetkies ansehen. Die Abweichungen der Analysen bedürfen freilich noch der Erklärung. — NiO u. NiS; ersteres als Bunsenit regulär, ebenso auch künstlich dargestellt, NiS im Eisennickelkies, regulär, nach O spaltend; hexagonal bis jetzt nur NiS im Millerit. a : c = 1 : 0,8239 (vergl. Zinkit), überdies aber in isomorpher Beimischung in Magnetkies; der Rotnickelkies (NiAs) ebenfalls hexagonal a : c = 1 : 0,8194, auch Antimonnickel zeigt beträchtliche Annäherung an dies Axenverhältnis (a : c = 1 : 0,8585). BeO, künstlich dargestellt, hexagonal, dem Zinkit nahestehend (a : c = 1 : 1,6305); noch mehr

gilt dies von H_2O, welches besonders nach NORDENSKIÖLD's Unterss. als hexagonal von der Kombination ∞P, $4P$, P, $^1/_2 P$, $0P$ hemimorph in der Richtung der c-Axe (wie Zinkit) $a:c = 1:1{,}617$; bei Zinkit $= 1:1{,}6219$. Wie bekannt, sind die meisten einaxigen Körper negativ, doppelbrechend, positiv nur ausnahmsweise. Die Unters. daraufhin lehrte nun, daſs die hier betrachteten Substanzen, soweit sie durchsichtig sind, sämtlich positiv doppelbrechend sind (Zinkit, Würtzit, Greenockit, Erythrozinkit, Beryllerde, Eis). Die Verbb. von O u. S mit Cu, Ag, Pb lassen ähnliche, wenn auch nicht so gut hervortretende Beziehungen wie die oben besprochenen erkennen. (ZDG. **42**. 62—73.) SAUER.

F. Toula, *Zur Kenntnis der krystallinen Gesteine des zentralen Balkans.* Die auf einer Reise 1884 in den Balkan gesammelten, von ROSIWAL mikroskopisch untersuchten Gesteine sind durch folgende Typen vertreten: *Granit,* Selci-Gusevoz: Oligoklas u. Mikroklin führend, feinkörnig von Rahmanli auf den Rabanicapaſs: hochgradig kataklastisch, mikroperthischer Orthoklas, beide mit wenig Biotit u. Muskovit. — *Granitit* von Kalofer mit Mikroklin u. zonarem Oligoklas, im Biotit Epidot; von Hainkiöi Mikroklingranitit; Epidotbildung in Oligoklas, wenig Hornblende, Titanit. — *Mikroklingranitit* von Sredna Gora, desgl. von Tvardica mit bis 2 cm groſsen Mikroklinkrystallen (Mikroklinperthit), Magnetit in Nestern. — *Amphibolgranitit* von Rahmanli-Rabanicapaſs, grobkörnig; Orthoklas u. Mikroklin, viel Plagioklas; sekundärer Epidot häufig, viel Hornblende; desgl. vom Rabanicapaſs mit reichlichen idiomorphen, umgewandelten Plagioklasen (albitreich); Epidotbildung, nicht wenig Titanit; desgl. von Vid. ebenfalls reich an Plagioklas (mit Epidot); Übergang zu Quarzdiorit mit zum Teil schiefriger Struktur. — *Quarzglimmerdiorit,* Tvardica: Hornblende, Biotit, Plagioklas (in Muskovit u. Epidot umgewandelt), zertrümmerter Mikroklin u. Quarz, viel Titanit. — Diorit (Nadeldiorit) von Karnidol, vom Habitus der Teschenite, mit vorwiegender nadelförmiger Hornblende u. Zwischenmasse von Oligoklas u. Orthoklas; Titaneisen, Quarz, Magnetit; sekundär: Epidot,Calcit. — *Uralitdiabas* aus dem Bache von Mazalat, vom Habitus des Epidiorits, keine Augitreste; idiomorphe Plagioklase; Umwandlung derselben in Epidot, Zoisit, Glimmer; in einer feinkörnigen Varietät Reste von unverändertem Augit. — *Quarzporphyr.* Abstieg vom Rabanicapaſs, lediglich mit gröſseren Quarzkörnchen in der dichten, mikrokrystallinen Grundmasse. — *Syenitporphyr* (Orthophyr), Höhe der Sredna Gora, neben porphyr. Orthoklas auch Natronorthoklas u. Anorthoklas; kleine Einsprenglinge von Hornblende; Grundmasse mit viel Orthoklasleisten. — *Quarzporphyrit* von Mazalat in grauer, dichter, Orthoklas u. Plagioklas u. Füllquarz enthaltender Grundmasse, porphyrische Oligoklase, etwas Biotit u. chloritisierte Hornblenden. — *Quarzdioritporphyrit* zwischen Teteven u. Glozan, in holokrystalliner Feldspat-Quarzgrundmasse mit mikroporphyrischen zahlreichen Amphibolen u. Einsprenglinge von Andesin, Amphibol, Quarz u. Biotit. — *Porphyrittuff* von Cirkova, dunkelgrün, von dioritähnlichem Habitus; in einem chloritisch-calcitischen Bindemittel Fragmente von basischem Plagioklas, Orthoklas, Augit, Hornblende, sowie von Porphyrit selbst. — *Nephelinbasalt,* Höhe von Carevic, in farbloser Glasbasis: Augit, Apatit, Magnetit, Nephelin, makroporphyrisch Augit u. Olivin. — *Limburgit* bei Gjusevo, lichtes Glas, Augitgewebe, porphyr. Olivin u. Hypersthen. — *Andesittuffe* von Sredna Gora: Tuffmasse aus winzigen Fragmenten von Oligoklas, Orthoklas, Quarz, Augit, Hornblende mit gröſseren Bruchstücken verschiedener Andesitarten; gehen zum Teil in tuffartige Sandsteine über. — *Krystalline Schiefer.* Granitgneiſse. Oberer Vid. mit Mikroklin und Albitoligoklas, körnig-flaserig, wenig Glimmer. — Trojanpaſs. Oligoklasgneis, Biotit u. Hornblende, Quarz in parallelen Lagen. — Rosalitapaſs: Augengneis; bis 2 cm groſse Mikrokline in Karlsbader Zwillingen, mit Biotit u. Sericitflasern, feinkörniger Quarzmasse, Orthit, Epidot, Apatit. — Selci Gsusevo: körnig streifig, Wechsel von quarz- u. glimmerreichen Lagen, auch solche mit viel Mikroklin, zum Teil auch gra-

nitisch. — *Hälleflintgneis*, Aufstieg zum Rosalitapaſs (Südseite), dicht, felsitisch; vollendete Breccienstruktur, Epidotkörnchen, Biotitschüppchen, Ausscheidung gröſserer Feldspäte. — *Gemeine Gneiſse*. Rosalitapaſs, Südseite, treten in engster Gemeinschaft mit den Hälleflinten auf, zum Teil granulitartig gebändert. — *Glimmerarmer Gneis von Sipka* mit viel zuckerkörnigem Quarz, spärlichem Muskovit. — *Chloritgneis* von Sipkapaſs mit Epidot, Oligoklas u. Quarz. — *Amphibolbiotitgneis* von Kalofer, dicht, glimmertrappartig-fleckig, Glimmerputzen mit Epidot, nadelförmige Hornblende. — *Amphibolgneis*, Aufstieg zum Sipkapaſs (Südseite), sericitisch, mit uralitischer Hornblende, auſserdem Plagioklas, Epidot, Muskovit. — *Amphibolschiefer* von Sredna Gora, N.-Hang bei Balabanli. graugrün, bis 5 mm groſse Hornblendeblätter, Biotit, Muskovit, mikroskopisch Titaneisen mit Leukoxenrand, Epidot, Zoisit. — *Quarzphyllit*, Sipkapaſs, Quarz, sericitischer Muskovit, Chlorit, Magnetit, Titanit, Epidot; dicht grünlichgrau, gefältelt; auch rein weiſse Abänderungen. (MJa. 1890. I. 263—72.) SAUER.

Fr. Toula, *Geologische Untersuchungen im östlichen Balkan.* Auſser Mitteilungen über die Sedimentärformationen enthält der Bericht eine auf mikroskopische Unters. von ROSIWAL sich stützende kurze Charakteristik der gesammelten krystallinen Gesteine. — *Granit* als Gerölle aus Konglomeraten beim Kalabak-Balkan mit Orthoklas, Mikroklin, Plagioklas, Biotit u. Muskovit. — *Diorit* in Blöcken zwischen Padelar u. Sobciler, dicht, diabasisch-körnig mit leistenförmigem Plagioklas; von gleicher Stelle: *Porphyrit*, mikrogranitisch, Grundmasse mit leistenförmigen Plagioklasen, dicht, sowie *Augitporphyrit* (Mandelstein), Augite verschwunden, Plagioklase zeolithisiert; roter Stilbit in gröſseren Ausscheidungen; Mandeln mit Quarz, Mesolith u. a. Zeolithen. — *Quarzporphyr*, Čatalpe nach Sliven, mit Einsprenglingen von dihexaedrischem Quarz, Orthoklas, sericitischem Glimmer; Grundmasse mikrogranitisch; doch auch Varietäten mit Granophyrstruktur. — *Jüngere Eruptivgesteine* bilden ein groſses Gebiet südlich vom Emineh-Aitos-Balkan. — *Andesittuff* von Burgudčik, wie Sredna Gora (Mitt. 1); Augitandesit von dort; viel Plagioklas, wenig Augit in glasig-mikrolithischer Grundmasse. — *Liparit*. Brunnen bei Jenikiöi, in rötlichgrauer Felsitmasse viel Quarzkrystalle, aber kein Sanidin. — *Schlackiger Trachyt* von Dobral, Feldspat u. Augit, Quarzfragmente in braunem Glasgrunde. — *Hypersthenandesit* vom Čalikavakpaſs, u. Augitandesit aus Konglomeraten. Die Augitandesite von Karakaja in grauer u. brauner Varietät mit reichlichen Plagioklasausscheidungen, von Dautli, ebenfalls plagioklasreich, in einem Mandelsteine daselbst Augit vorwiegend. Die Andesite von Eskipasli zum Teil plagioklasreich, zum Teil als Mandelsteine entwickelt; in den Hohlräumen Quarzkryställchen u. Chlorit; Mandeln aus Quarz. Quarz findet sich auch drusig in dem Gestein von Aitos, Laumontit in Mandeln u. Schläuchen. Trachyt u. Biotittrachyt von Dautli; Nephelintephrit mit verstecktem Nephelin von derselben Lokalität. — *Andesittuff* von Aitos mit reichlichem Analcim als Bindemittel oder Calcit. — *Phonolithischer Trachyt* bei Aitos auf der Straſse nach Lidza; in einer Grundmasse von Sanidinleisten, Augit u. Ägirin, einzelne Plagioklaseinsprenglinge (Albit u. Andesin). — *Augitit* aus dem Tuff von Aitos, mandelsteinartig. — *Amphibolandesit* mit cm-groſsen Hornblendesäulen u. viel Plagioklas, in der Grundmasse allotriomorpher Quarz. — *Augitandesit* von Zelebkjöi, in dunkelgrauer Grundmasse zahlreiche pistaziengrüne Augite u. Plagioklase. — *Quarzaugitdiorit* von Ajvadzik, Andendioriten gleichend. (MJa. 1890. I. 273—83.) SAUER.

L. Ricciardi, *Genesis und Zusammenhang der vulkanischen Bodenarten Italiens.* Diesen Unterss. muſste eine genaue chemische Kenntnis der wichtigsten Typen vulkanischer Gesteine zur Grundlage dienen. Die zu diesem Zwecke ausgeführten zahlreichen Gesteinsanalysen repräsentieren eine wertvolle Bereicherung der Gesteinschemie Italiens u. füllen manche Lücke auf diesem Gebiete aus. Die hier mitge-

teilten Analysen beziehen sich auf: 1. Granit (erratisch von Quattro Castella) (Reggio Emilia). 2. Granit von Monte Deruta (Central-Italien). 4. Gneis von Messina. 5. bis 8. Porphyr vom Lago Maggiore. 9. Syenit von Biellese. 10. Porphyrischen Quarzdiorit von Sardegna (Anal. Cossa). 11. Diabas von Rossena (Reggio Emilia). 12. Basalt von Cattolica auf Sicilien. 13. Basalt von Tremiglia bei Syrakus. 14. Trachyt von Monte Bisenzio in der Campagna Romana. 15. Leucititlava des Vesuv von 1881. 16. Leucitophyr vom Krater von Vico bei Viterbo. 17. Leucitophyr von Monte Venere bei Viterbo. 18. u. 19. Lava von Monte Vultur. 20. Lava vom Gipfel des Monte Vultur. 21. Gelblicher Tuff des Monte Vultur. 22. Lava von Melfi. 23. Hauynophyr von Melfi. 24. Tuff von Melfi. 25. Gelber Tuff von Rocca piemonte in der Campagna. 26. Dunkelgrauer Tuff von Salerno. 27. Leucitophyr von Monte Vico. 28. Vom Monte Venere. 29. Basalt vom Monte Jugo. 30. Trachyt von Bolsena. 31. Trachyt von Proceno. 32. Lava von Monte Fiascone. 33. Trachyt von Bolsena. 34. Von Bagnorea. 35. Lava von Monte dell'Olivo. 36. Trachyt von Sassaro. 37. Basaltische Lava von Valentano.

	SiO_2	P_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühv.
1.	62,35	0,17	12,71	0,78	4,55	—	8,21	3,28	2,06	1,03	5,42
2.	74,09	0,41	15,13	—	2,33	—	2,92	0,97	2,34	0,85	0,70
3.	72,95	0,23	16,51	—	1,62	—	3,27	0,43	3,12	1,04	0,98
4.	70,57	0,32	17,96	—	1,25	—	5,17	1,51	2,03	0,77	0,83
5.	77,94	—	11,78	1,21		—	0,74	0,32	4,17	1,56	1,91
6.	76,94	—	12,20	—	2,34	—	0,57	0,32	4,65	1,47	1,15
7.	74,58	—	13,31	—	1,31	—	1,48	0,54	4,73	1,34	2,84
8.	70,93	—	16,25	—	0,36	—	5,47	4,52	1,38	0,58	0,50
9.	59,83	—	16,85	—	7,01	—	4,43	2,61	6,57	2,44	1,29
10.	56,13	—	15,93	8,60	—	—	4,90	5,12	5,95		3,28
11.	49,62	0,16	13,47	10,21	4,72	0,51	6,22	9,28	1,03	0,43	5,02
12.	48,17	2,35	13,28	10,11	1,26	—	11,04	10,34	2,19	1,68	—
13.	43,06	2,60	10,30	11,61	3,12	—	13,45	6,02	1,28	1,83	7,26
14.	52,16	1,15	15,03	8,42	3,17	0,24	10,07	4,69	2,47	2,38	0,72
15.	47,43	2,12	19,02	4,49	4,17	—	10,07	3,78	5,98	2,47	0,31
16.	54,41	Sp.	22,91	1,45	4,67	—	6,73	1,54	5,36	1,64	1,53
17.	55,08	Sp.	18,31	1,67	7,06	—	5,79	2,18	6,59	1,34	2,19
18.	46,72	0,73	19,50	3,03	5,02	0,37	16,28	4,41	1,24	2,09	1,13
19.	36,35	0,63	12,37	5,26	11,71	0,42	16,84	4,46	1,38	2,07	4,11
20.	47,71	Sp.	9,37	5,31	9,53	0,81	15,13	7,06	1,01	2,21	0,41
21.	41,77	Sp.	14,05	4,21	11,03	1,23	12,53	3,40	1,38	6,23	1,80
22.	42,16	0,26	16,25	3,02	9,03	0,72	10,05	3,11	7,06	2,13	2,13
23.	39,74	0,41	10,27	5,07	13,11	0,63	19,11	4,18	0,63	2,12	0,50
24.	58,18	Sp.	14,88	8,06	—	—	6,82	1,80	Sp.	Sp.	10,13
25.	63,14	0,09	17,34	4,10	0,76	—	5,91	2,57	3,89	1,58	—
26.	60,15	Sp.	18,78	1,06	4,18	—	3,72	1,10	6,11	3,03	2,28
27.	61,31	Sp.	16,97	2,45	3,20	—	3,02	0,96	7,47	3,03	1,22
28.	54,41	—	22,91	1,45	4,67	—	6,73	1,54	5,36	1,64	1,53
29.	55,08	—	18,31	1,67	7,06	—	5,79	2,18	6,59	1,34	2,19
30.	49,63	—	11,90	2,64	9,16	—	12,78	8,02	3,58	1,08	1,27
31.	59,69	Sp.	16,22	1,93	8,17	0,44	4,80	2,72	3,09	1,03	1,54
32.	49,23	0,17	15,04	1,39	9,03	0,37	13,58	8,02	1,54	1,07	0,93
33.	57,97	0,42	17,65	0,63	7,50	0,09	5,33	1,71	5,31	1,50	1,82
34.	56,42	1,08	16,81	3,26	6,92	0,23	5,64	3,50	3,07	1,21	2,25

	SiO_2	P_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühv.
35.	49,03	0,84	15,80	2,07	6,32	0,19	12,58	6,05	4,07	1,49	2,09
36.	56,76	0,47	16,79	2,07	6,95	—	6,01	1,63	4,67	2,43	2,44
37.	48,09	0,41	13,60	2,52	9,36	0,10	13,05	6,75	3,07	1,41	1,62

Überdies SO_3 in 19.=2,12; 20.=2,12; 21.=2,65; 22. = 4,11; 23. = 3,26; 31. = 0,64. (L'Agricolt. Ital. 1888—89. Hft. 14—15. — MJa. 1890. I. 418—22. Ref. TOULA.) SAUER.

W. Cross, *Über Phonolith von Colorado.* Phonolith war bisher nur aus den Black Hills von Dakota in den Vereinigten Staaten bekannt. Dieses neue Vorkommen stimmt mit jenem aus dem Eichgraben bei Zittau überein, führt makroskop.-porphyr. Sanidine und Hornblenden, in der Grundmasse: Sanidin, Nephelin, Hornblende, wenig Augit.

Nach einer von EAKINS ausgeführten Analyse (1. Gesamtgestein, 2. in HCl l. Anteil = Nephelin) wurde gefunden:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
1.	60,02	20,98	2,21	0,51	Spur	1,18	Spur	5,72	8,83	0,70
2.	44,66	31,59	0,95	—	—	2,25	—	2,13	18,42	—

Überdies Spur von P_2O_5 u. Cl. D. = 2,576.

(Proc. Color. Scien. Soc. 1887. 167—70; MJa. 1890. I. 427. Ref. MÜGGE.) SAUER.

F. D. Adams, *Über einige Skapolith führende Gesteine Canadas, sowie über einige Gesteine von Apatitlagerstätten.* Skapolith führende Gesteine wurden gefunden: 1. bei Arnprier am Ottawafluſs, als Skapolithdiorit mit uralitisiertem Pyroxen, tiefgrüner Hornblende, Skapolith, untergeordnet Epidot, Enstatit, Magnetkies, Pyrit, dem Vorkommen von Oedegarten gleichend; 2. am Mazinawsee, als Plagioklas-Skapolith-Amphibolit mit Kataklasstruktur, 3. bei Robertsville Mine (Frontenac Cty.) ist es ein grobkörniges Gemenge von Plagioklas, Hornblende, Skapolith, Biotit; 4. von Mc. Dongall (Parry Sounddistrikt) ähnlich, nur wenig Skapolith, dazu Augit, kein Biotit. Was nun die canadischen Apatitlagerstätten betrifft, so werden diese merkwürdigerweise nur von skapolithfreien Gesteinen begleitet, nämlich von Pyroxenfelsmassen mit Quarz, Orthoklas, Glimmer, Granat, welche mitsamt den Apatitlagern in Glimmersyenit, bezw. Augitglimmersyenit aufsitzen. (Canad. Rec. Scienc. 1888. 185—201; MJa. 1890. I. 431—32. Ref. MÜGGE.) SAUER.

A. Martin, *Die phonolithischen Gesteine des Laacherseegebietes und der Hohen Eifel.* Mit vorliegender Arbeit gedenkt der Vf. unter Berücksichtigung der vorhandenen sehr reichhaltigen Litteratur auf grund eigner Beobachtungen mit an Ort und Stelle gesammeltem Material eine vergleichende Unters. sämtlicher zum Teil mehrfach beschriebener phonolithischer Gesteine der genannten Gebiete zu geben. Die früheren Angaben über nicht wenige der betr. Vorkommnisse enthielten mannigfache Widersprüche. Die untersuchten Gesteine zerfallen in Leucitophyre und eigentliche Phonolithe. Erstere werden im Sinne ROSENBUSCH's definiert; sie bestehen also aus Sanidin, Leucit, Nephelin, zonarem Augit, access. kalkhaltigem Nosean, Melanit, Biotit, Titanit, Apatit. Hornblende scheint, entgegen früheren Angaben zu fehlen; Sanidin bildet Einsprenglinge bis 5 cm Länge, allerdings nur selten, findet sich aber auch in der Grundmasse. Melanit bis mehrere Millimeter groſs findet sich nicht in allen Vorkommnissen; Vf. glaubt hiernach einteilen zu können in melanitfreie Leucitophyre mit 53—54 (Ramersbach, Gruppe Wollscheid-Engeln mit Ausnahme des Perlerkopfes, Burgberg Rieden und Rieden-Nudenthalgestein) und melanitführende mit 48—49% SiO_2: Perlerkopf, Riedener Kessel mit Schorenberg, Altenberg und die Hardtvorkommnisse. Die sogenannten Leucittuffe des Laacherseegebietes haben mit den beschriebenen Leucitophyren alle charakteristischen Bestandteile gemeinsam und dürften daher geologisch zu denselben zu rechnen sein; da nun aber die Leucittuffe

gelegentlich mit Lößbildungen wechsellagern, so muſs die Eruptionszeit der Leucitophyre in die Dilluvialzeit, ja in den jüngeren Abschnitt derselben verlegt werden.

Die Ausbruchstelle für einen Teil der Leucitgesteine vermutlich für die ganze Partie bei Rieden liegt im Riedener Kesselthale. — Von eigentlichen Phonolithen gelangte nur das Gestein des Selberges bei Quiddelbach zur Unters. Dasselbe führt bis Zentimeter lange Hornblenden, porphyrische Sanidine u. Augite, in der Grundmasse Augit, Sanidin und Nephelin, access. Titanit, Magnetit, Olivin; es ist somit ein echter Phonolith und nicht ein Trachyt, wie man früher geglaubt hat.

Anhangsweise werden noch einige Basaltvorkommnisse des Gebietes wie der Umgebung des Selberges beschrieben; von diesen erwies sich das Gestein der Hannebacher Ley als ein Nephelinit, des Kopfes auf der Wasserscheide Vinstbach-Ahr bei Ramersbach als Plagioklasbasalt, ebenso der Basalt in der Nähe des Leucitophyrs dieser Lokalität; der Basalt in losen Blöcken vom Abhange des Selberges ist ein Leucit-führender Nephelinbasalt mit sehr groſsen Einsprenglingen von Augit u. Olivin. (Die Beschreibung über die Basalte südlich des Selberges u. von der Nürburg ist durchaus unverständlich. D. Ref.) (ZDG. **42**. 181—216. 1890.) Sauer.

Hermann Wolff, *Beiträge zur chemischen Kenntnis der basaltischen Gesteine des Knullgebietes* (Kurhessen). Die folgenden Tabellen enthalten die bei den Analysen gewonnenen Resultate zusammengestellt:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
SiO_2	50,219	49,967	49,564	47,569	44,892	44,812	43,180	42,676	41,9[illegible]
Al_2O_3	15,305	16,383	16,319	17,519	18,434	15,348	12,662	17,898	11,3[illegible]
Fe_2O_3	4,87	3,615	3,691	0,802	1,268	3,370	3,662	2,445	4,80[illegible]
FeO	6,535	6,756	6,971	8,224	7,857	6,680	8,690	7,219	9,71[illegible]
CaO	8,717	8,945	8,825	9,527	9,798	9,832	12,509	9,775	11,2[illegible]
MgO	7,129	7,503	7,495	10,771	9,065	12,769	13,739	8,480	12,9[illegible]
Na_2O	3,021	3,218	2,905	1,690	3,056	3,030	3,190	5,906	3,57[illegible]
K_2O	1,678	1,548	1,868	1,100	1,812	1,693	1,217	3,627	1,06[illegible]
H_2O	2,781	2,178	1,362	2,662	2,288	2,126	1,420	3,019	2,56[illegible]
Cl	0,098	0,056	0,068	—	—	0,156	—	—	—
P_2O_5	0,536	—	—	—	1,336	0,484	0,883	—	1,30[illegible]
	100,889	100,169	100,008	99,864	99,806	100,305	101,152	101,045	99,764
Sauerstoffquotient	0,612	0,636	0,617	0,707	0,751	0,783	0,826	0,842	0,819
D.	2,192	2,84	2,88	2,88	2,50	2,89	2,99	2,81	2,42

I Feldspatbasalt vom Salzberg-Eisenbergweg, II Feldspatbasalt vom Krötenkopf, III Feldspatbasalt vom Eisenberg (Südseite), IV feldspatreicher Basanit vom Reiffenberg, V feldspatarmer Basanit vom Rimberg, VI feldspatreicher Basanit der Stellerkuppe, VII Limburgit von der Ibrakuppe, VIII feldspatarmer Basanit vom Kronberg, IX Nephelinbasalt vom Döhnberg.

	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII
SiO_2	41,821	41,408	54,197	50,437	45,286	75,829	78,755	91,954	4,299
Al_2O_3	—	—	—	—	—	6,622	1,880	2,175	6,449 (Al₂O₃ + Fe₂O₃)
Fe_2O_3	—	—	—	—	5,467	2,091	10,832	—	
FeO	8,719	9,542	12,659	10,808	6,469	1,543	—	1,663	—
CaO	—	—	—	—	—	1,516	1,914	—	58,439
MgO	49,460	49,981	33,144	38,515	41,884	2,971	2,573	1,301	30,813
H_2O	—	—	—	—	1,880	9,404	3,998	2,825	—

X Olivin von der Stellerskuppe in HCl gelöst, XI derselbe auf mechanischem Wege isoliert, XII Enstatit von der Stellerskuppe (Rückstand bei der Lsg. mit HCl), XIII derselbe, ausgesucht, XIV grüne Zersetzungsprodd. der Olivinknollen von der Stellerskuppe, XV bis XVII Sandsteineinschlufs von der Stellerskuppe, XVIII Quarzitähnlicher Einschlufs aus dem Limburgit von der Ibrakuppe (der in HCl l. Teil). (Sitz.-Ber. Physik. Med. Soc. Erlangen. 1890. Heft **22**. 118—40.) Proskauer.

F. Hollrung, *Zur Kenntnis des Gangsystems des Auerberges in Harze und der Füllung desselben.* Unter dieser Überschrift wird ein allerdings eigentümlicher, äufserlich graugelber Gangporphyr beschrieben. Neben Orthoklas und Quarz führt derselbe als wesentliche Bestandteile Turmalin u. hellen Glimmer, zwei Mineralien, die für einen gemeinen, sonst nicht sekundär veränderten Quarzporphyr etwas so Ungewöhnliches sind, dafs man eher wohl annehmen möchte, das Gestein stelle einen eigentümlich porphyrartig entwickelten Ganggranit dar. Dasselbe tritt am Mittelberge mit SO-NW-Streichen zu Tage u. enthält stellenweise so viel Turmalin, dafs die zu winzigsten Rosetten vereinigten Krystallaggregate es schon mit blofsem Auge schwarzfleckig erscheinen lassen. Nicht weniger beachtenswert ist die Ausbildung der Grundmasse; mit der Lupe betrachtet, erscheint das ganze Gestein wie dicht gefleckt durch rundliche, bräunliche, weniger durchsichtige Pünktchen. Im polarisierten Lichte sieht man die Grundmasse zu einem relativ grobem Pflaster individualisiert. Zwischen u. an den Grenzen der Körner liegt der helle Glimmer. Die Körner sind Quarz und im Zentrum durch Anhäufung verschiedener feiner Mineralpartikelchen, vielleicht von Feldspat und Glimmer getrübt. Am Günthersberge, dem nordwestlichen Ende des Ganges, fehlt im Innern der Quarzkörner die Trübung, dagegen stellen sich nach aufsen hin allmählich Einlagerungen ein, die sich so häufen, dafs die Quarzsubstanz gewissermafsen in eine Art glimmeriger Grundmasse verläuft. (ZDG. **42**. 233—39.) Sauer.

Adolfo Casali, *Trinkwässer von Bologna, Reggio-Emilia, Ferrara und Ancona.* Vf. teilt die Analysen von vier Wässern aus den genannten Orten mit. (Staz. **19**. 509—11. November 1890.) Sachsse.

Technische Chemie.

Dubosc und **Heuzey**, *Die Herstellung von Chlorammonium aus den Nebenprodukten der Gasfabrikation mit Hilfe von Chlormetallen.* Das Ammoniakwasser kommt in drei Konzentrationen in den Handel: als rohes Gaswasser von 4—5 Bé. (4% NH_3); als konz. Gaswasser von 10—12° Bé. (12—14% NH_3) und endlich als Ammoniumsulfat mit 20—21% N (24,3—25,5% NH_3). Zur Umwandlung in NH_4Cl benutzen Vff. Fe_2Cl_6 u. $CaCl_2$. — Durch Stehenlassen des *Gaswassers* in Zisternen mit getrenntem Wasserspiegel scheidet man den Teer vollständig ab und pumpt die klare Fl. in erhöht stehende Tröge; eine Pumpe führt die berechnete Menge Fe_2Cl_6 und $CaCl_2$ zu, wobei ein Rührapparat die M. bewegt. Die Rk. erfolgt sofort; nach 12 Stdn. ist $^2/_3$ der Fl. geklärt u. frei von S u. CO_2. Die klare Fl. wird abgezogen, mit HCl schwach angesäuert u. in die Verdampfungsapparate geleitet. Der Rückstand, FeS u. $CaCO_3$, soll getrocknet eine gute Gasreinigungsmasse abgeben. Die Rohlauge von 7° Bé. wird in flachen 2 cbm-Trögen aus Gufseisen bis auf 13° Bé. unter Verwendung geeigneter Abzugsvorrichtungen für die Gase eingedampft und darauf 15 Tage zur Krystallisation hingestellt, wobei täglich die Krystalldecke durchgestofsen wird. Man erhält so spitze Krystalle; Würfel auf Zusatz von 5% einer 35° Bé. haltenden Fe_2Cl_6-Lsg. Die Krystalle läfst man abtropfen und bei 50—60° trocknen. Zur Darst. von Reinsalz fällt man die Metalle der 11° Bé. haltenden Lauge mit etwas $(NH_4)_2S$, dampft die reine Lauge in emaillierten Pfannen ab u. trocknet

die Krystalle. — Die Umsetzung des *Ammoniumsulfates* geschieht entweder mit $CaCl_2$ oder mit $FeCl_2$, wie es beim Abbeizen von Fe entsteht, oder mit NaCl. Im ersten Falle erhält man neben NH_4Cl Gips, der als Düngemittel verwendbar ist; im zweiten Falle $FeSO_4$. $FeCl_2$-Lsg. von 24° Bé. (ca. 25°/₀ $FeCl_2$) wird neutralisiert, in einem Kessel auf 60° gebracht und darauf mit $(NH_4)_2SO_4$ versetzt. Beim Abkühlen krystallisieren 95°/₀ des gebildeten $FeSO_4$ aus. Die von diesem abgegossene Fl. wird in flachen Pfannen abgedampft. Die Verunreinigungen des auskrystallisierenden, rohen Salzes werden durch $(NH_4)_2S$ und $BaCl_2$ gefällt und das Filtrat abgedampft. Alle Chlormetalle, welche l. Sulfate bilden, verhalten sich wie $FeCl_2$. (Forts. folgt.) (Bull. ind. Rouen 1890. 439; D. **279**. 94—95.) HEFELMANN.

De Koninck, *Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Roheisen*. Vf. bespricht eine diesbezügliche Arbeit von PROST, welche die bisher ungelöste Frage in methodischer Weise zu entscheiden sucht, während die früheren Arbeiten mehrerer Forscher sich auf verschiedene Eisensorten beziehen und keine allgemeinen Schlußfolgerungen gestatten. — PROST experimentierte mit einem weißen Roheisen (85,920 Fe; 2,685 geb. C; 0,465 Graphit; 2,700 P u. 0,915 Si) u. ließ jedesmal das Doppelte der für reines Fe theoret. Menge HCl auf das Roheisenpulver einw.; die Säurekonzentration wechselte nach bestimmten Verhältnissen, u. immer stand die Probe 6 Stdn. lang auf dem Bade bei 85°. Die Rückstände hatten wechselnden Habitus u. wuchsen mit der Verd. der Säure (4,19—41,33°/₀ bei 311,00—29,32 g HCl pro Liter). Je mehr konz. die Säure war, stieg im Rückstande der Gehalt an C, H u. P. (C : 2,35—12,54°/₀; H : 0,12—2,07°/₀; P : 0,93—11,66°/₀; während der Fe-Gehalt abnahm (91,80—23,22°/₀). Berechnet man die Bestandteile des Rückstandes auf 100 Tle. Roheisen, so ergiebt sich, daß bei zunehmender Säurekonzentration, d. h. bei zunehmender Angriffsenergie auf das Roheisen der Rückstand enthält: 37,947—0,972 Fe; 1,047—0,625 C und 0,050—0,087 H. Von P ließen Säuren von mittlerer Konz. merkwürdigerweise die größten Mengen im Rückstande. — Vorstehende Ergebnisse zwingen zu der Annahme, daß Roheisen verschiedene Verbb. enthält, die verschieden l. in Säure sind, was schon HAHN (A. **129**. 57) vor Jahren erkannte. Die Resultate erklären auch die Thatsache, daß: 1. die Menge von C im Rückstande abnimmt, daß aber der C-Gehalt desselben mit der Säurekonzentration wächst; 2. daß die H-Menge im Rückstande von 100 Tln. Roheisen wächst, folglich auch der H-Gehalt des Rückstandes mit der Intensität der Einw. der Säure zunimmt.

Unter der Annahme, das Roheisen bestehe aus reinem, in verdünntester HCl l. Fe und aus drei Carbureten, die zu ihrer Inangriffnahme eine verschieden konz. Säure bedürfen, und in Erwägung, daß sich aus jedem Carburet flüchtige und fixe C-Verbb. bilden, kommt Vf. auf Grund einer allgemeinen mathematischen Ableitung zu dem Schluß, daß bei Roheisen 1. die H-Menge im Rückstande sich allmählich von 0 auf ein Maximum erhöht, 2. die Fe-Menge sich von einem Maximum bis auf 0 vermindert, und 3. sich die C-Menge auch vermindert, ohne aber 0 zu erreichen, weil ein Teil des C eines jeden Carburets sich in fixe, in der Säure unl. Verbb. umwandelt. PROST hat schon bemerkt, daß die Menge des im Rückstande enthaltenen H nicht ausschließlich mit C verbunden sein kann, will die Frage jedoch noch eingehender prüfen. Die Zus. des Rückstandes von der Einw. einer 310 g im Liter enthaltenden HCl auf 500 g Roheisen fand PROST zu 79,70 C, 10,75 H u. 9,55 andere Elemente; falls letztere O wären, würde die Formel der Verb. $C_{10}H_{16}O_3$ sein, u. die Verb. wäre durch Rk. eines KW-stoffs., C_2H_5 oder C_5H_8, mit W. zu stande gekommen. — In dem Rückstande von Roheisen ist S in Form einer organischen Verbindung angetroffen worden, wie HAHN (loc. cit.) nachwies, indem er die gasförmigen Produkte von der Lösung in HCl durch $HgCl_2$ leitete. (RUn. 1890. 308; BHZ. **50**. 44—45.) HEFELMAAN.

Jos. Krieger, *Infektion der amerikanischen Biere mit wilden Hefen*. Die von

REES entdeckte Eigenschaft der Hefen, unter passenden Umständen im Innern der Zellen Sporen zu bilden, hat HANSEN später zur Unterscheidung u. Erkennung der wilden Hefesorten in den Kulturhefen benutzt, und nach dieser Methode ist es nun möglich, eine Verunreinigung der letzteren durch wilde Hefen mit Sicherheit nachzuweisen. Im Laboratorium der Station für Brauwesen in den Vereinigten Staaten wird dieselbe Methode benutzt, um Verunreinigungen der amerikanischen Betriebshefen mit wilden Hefen nachzuweisen. Es wurden im ganzen bis jetzt 154 Betriebshefen untersucht, wobei in keinem einzigen Falle eine Verunreinigung mit wilden Hefen festgestellt werden konnte. Nach den gemachten Unterss. scheinen also in gut geführten amerikanischen Brauereien die Gefahren der Infektion der Betriebshefe mit wilden Hefen sehr gering zu sein. Ein gänzlich verschiedenes Resultat wurde erhalten bei der Unters. von Bierabsätzen. Diese im fertigen Biere nachweisbaren wilden Hefen kommen erst nach der Gärung in das Bier u. stammen wahrscheinlich aus der Luft. Ihre Anwesenheit muſs als gefährlich für die Haltbarkeit des Bieres betrachtet werden, weil sich dieselben auf Kosten des im Biere enthaltenen Maltodextrins entwickeln und vermehren. Vf. führt noch an, daſs im Absatze von aus Europa importierten Bieren, z. B. Thüringer, ebenfalls solche wilde Hefen leicht aufgefunden werden. (Amer. Bierbr. **24.** 3—5.) SACHSSE.

Lewes, *Über die Selbstentzündung der Kohlen in Kohlenschiffen.* Trotz der Thätigkeit der ad hoc eingesetzten englischen Kommission sind von 1875—83 53 Kohlenschiffe durch Selbstentzündung der Kohlen zu Grunde gegangen; auſserdem ist demselben Umstande die gröſste Zahl der 328 unaufgeklärten Schiffsverluste zuzuschreiben. — Der Grund der Selbstentzündung liegt bekanntlich in der Absorption von Gasen durch Mineralkohle, besonders von Sauerstoff. Von den Bestandteilen der Kohle kommen allein in Frage die Kiese, der C u. die KW-stoffe. Die Einw. der Kohle ist von deren Fähigkeit abhängig, Gase zu absorbieren, zu verdichten und zurückzuhalten. Diese Fähigkeit wächst mit der Verteilung der Kohlen und ist bei angefeuchteten eine langsamere, als bei trockenen. Diese Aufnahme bedingt eine Temperatursteigerung, welche, die Verb. des kondensierten O mit den KW-stoffen. anregend, sich der durch diese Rk. entwickelten Wärme zugesellt. Alle diese Umstände können zusammen ein Glühen erzeugen. Fette Kohlen entzünden sich, entgegen der früheren Annahme, schwerer als magere; so verhindert z. B. auch ein Zusatz von $^1/_5$ schweren Mineralöls die O-Aufnahme einer mit fettem, leicht oxydierbarem Öl getränkter Baumwolle erheblich. Die Kiese, denen man nach BERZELIUS' Vorgange, allein die selbstentzündliche Wirkung der Kohlen zuschrieb, wirken nur insofern nachteilig, als dieselben sich oxydieren, an Volum dadurch zunehmen u. die Kohle zersprengen, also zu einer gröſseren Verteilung beitragen. Die wirkliche Ursache der Selbstentzündung liegt in dem Absorptionsvermögen der Kohle, das dadurch angezeigt wird, wieviel W. dieselbe nach einigem Lagern beibehält an der trockenen Luft; je gröſser der W.-Gehalt der lufttrocknen Kohle ist, um so energischer ist die O-Aufnahme, wie Vf. an einer Versuchsreihe mit Kohlen von etwa gleichem Kiesgehalt illustriert. Bei Kohlen mit 2,54—3,90 $^0/_0$ W. war die Selbstentzündlichkeit sehr gering, bei solchen mit 4,55—4,75 $^0/_0$ W. mittelmäſsig, bei Kohle endlich mit 4,85—9,01 $^0/_0$ W. sehr groſs. — Als praktische Forderung ergiebt sich aus obigen Verss., daſs die Kohlen möglichst groſsstückig u. kiesfrei sein müssen, da der Kies sie leicht zerkleinert, und daſs sie höchstens 3 $^0/_0$ W. enthalten dürfen. Alle für weite Reisen bestimmten Kohlen müssen vor der Verfrachtung mindestens 1 Monat gefördert sein und sind ohne jede Abfallbildung zu verladen. Die Gefahr wird um so gröſser, je gröſser die Kohlenladungen sind wegen des vermehrten Kohlenkleins, und bei Anwendung von Maschinen mit dreifacher Expansion u. von hochgespannten Kesseln, wegen der etwa 5° betragenden Temperaturerhöhung.

Zur Überwachung der Selbsterhitzung der Kohlen sollen Melder, in eiserne

Röhren verschlossene Thermometer, verwendet werden, die durch die Hg-Ausdehnung bei gefährlicher Temperaturhöhe ein elektrisches Läutewerk in Gang bringen. Die Löschmittel begründen sich auf die durch GLOVER bereits 1875 empfohlene CO_2, welche jetzt in Form flüssiger CO_2 leicht zugänglich geworden ist. Wasser ist als Löschmittel vom Boden der Kohlenräume aus in die Kohle einzuführen, nicht von der Decke her, da es dann, ohne zu wirken, verdampft. Da eine wirksame Ventilation ohne großen Kostenaufwand nicht zu erreichen ist, eine geringe Ventilation aber nur Schaden bringt durch vermehrte O-Zufuhr u. geringe Gasableitung, so ist die Ventilation zu vermeiden. Bei sehr erdigen Kohlen endlich ist eine Imprägnierung durch schweres Mineralöl zum Verschließen der Poren am Platze. (RUn. 1890. 217; BHZ. **50**. 48—49.) HEFELMANN.

Georg Kassner, *Ein Fortschritt in der Fabrikation der Zündhölzer* II. (Schluß v. **91**. I. 390). Der Überschuß des beim Aufquellen des Ca_2PbO_4 aufgenommenen W. dunstet beim Trocknen der Zündhölzer ab, u. es bleibt nur eine geringe Menge einer nicht hygroskopischen, sicher wirkenden Zündsubstanz hängen. Die Ersparnis an Trockenmasse soll auf diese Weise bis 50% betragen, und die momentane Entflammung beim Gebrauche eine ruhigere sein. — Weiterhin teilt Vf. einige Verss. über die Anwendung des Ca_2PbO_4 bei der *Darst. der Phosphorzündhölzer* mit. Auch bei letzteren bewirkt Ca_2PbO_4 eine bessere Verteilung des P, ohne daß die Zündhölzer, wie bei Zusatz von $CaCO_3$ zu der bisher üblichen Zündmischung, schmieren bei starkem Aufstreichen. Eine Ersparnis an P tritt auch hier ein, da Zündmassen mit $^1/_{12}$ bis $^1/_{20}$ P sich noch als wirksam erwiesen, ohne irgendwelche unliebsame Eigenschaften zu zeigen. Außerdem werden Massen beim Lagern nicht feucht, selbst ohne eine Schutzdecke von Lack. Die geringe Menge der beim Lagern entstehenden P_2O_3 u. P_2O_5 wird durch den CaO des Ca_2PbO_4 unschädlich gemacht. Bedingung für gutes Gelingen bei Verss. mit Phosphorzündhölzern ist vor allem, daß man mindestens 95%iges Ca_2PbO_4 in gleichmäßig feinpulverigem Zustande anwendet u. das Präparat vor dem Gebrauche einige Stunden mit Wasser angerührt stehen läßt. (BIG. **23**. 44—46. Breslau.) HEFELMANN.

Alfred Haussner, *Ammonincellulose.* In der Fabrik der Gebr. PALM in Neukochen soll thatsächlich mit Hilfe des Ammonins Cellulose dargestellt worden sein; wegen des Preises des Ammonins erscheint dieses Aufschließungsmittel jedoch als nicht konkurrenzfähig. Die Behauptung des Ammoninfabrikanten, v. KALKSTEIN, daß die Firma ALBERT BEZNER in Kirchheim Ammonincellulose herstelle, erwies sich als unwahr. — Auf Grund zweier, nicht vollständig genauer Analysen von Ammonin kommt Vf. zu der Ansicht, daß fettsaures, kohlensaures u. kaustisches Alkali, endlich vielleicht CaS als die einzig wirksamen Bestandteile des Ammonins seien, u. daß damit nur Natroncellulose erzeugt werde, die nach dem alten Verfahren, wie die bisherige Praxis zeigt, billiger hergestellt werden könne. (D. **279**. 95—96.) HEFELMANN.

A. Winchell, *Kitt.* Der Kitt, welchem besonders gute Eigenschaften nachgerühmt werden, wird dargestellt aus 4 Tln. Gummi arabicum, 3 Tln. weißer Stärke u. 1 Tl. weißen Zuckers. Das gepulverte Gummi wird in einer Menge W. erweicht, welche auch noch zur Verkleisterung der Stärke und zur Lsg. des Zuckers hinreicht. Man fügt Stärke u. Zucker hinzu u. erhitzt das Gemenge im Wasserbade. Der Kitt erhält die Konsistenz von Teer u. behält dieselbe auch nach dem Erkalten. Zur Konservierung desselben dient etwas Sassafrasöl. Der Kitt klebt gut auf polierten Oberflächen, und man kann ihn zum Verbinden zerbrochener Porzellangegenstände, von Mineralien etc. verwenden. (Engl. Mechanic. 1890; D. **279**. 96.) HEFELMANN.

Schluß der Redaktion: den 10. Febr. 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band I. No. 10. 4. März.

Organische Chemie.

Coquillion u. **J. Henrivaux**, *Über die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserdampf bei erhöhter Temperatur.* Rotglühender Pd- oder Pt-Draht wandelt C_2H_4 bei Ggw. von Wasserdampf vollständig in CO u. H um: $C_2H_4 + 2H_2O = 2CO + 4H_2$; indes darf die erforderliche Temperatur nicht überschritten werden, um CO_2-Bild. zu verhüten. C_2H_4 wurde in einem Glasrohre mit Hg-Absperrung mit etwas W. gebracht u. durch eine glühende Pt- oder Pd-Spirale im unteren Teile umgesetzt. Es bildete sich CO u. H, welche in die Höhe stiegen u. unverändertes C_2H_4 dort verdrängten, so daſs bald alles Gas umgesetzt war. Das Volum vervierfachte sich dabei. Wurde die Spirale im obersten Teile des Rohres angebracht, so bildete sich CO_2 u. ein Ruſsabsatz am Drahte infolge der geringen Abkühlung des Gases. Ähnlich verlief die Rk., als Vff. C_2H_4 durch sd. oder h. W. in ein rotglühendes Porzellanrohr mit Porzellan oder Bimsteinstücken leiteten. Im günstigsten Falle bildeten sich bei Kirschrotglut 15,7 Vol.-% CO_2, u. 24,72% C_2H_4 blieben unzers. Mit höherer Temperatur wurde mehr C_2H_4 zers.; vollständig bei Hellweiſsglut, wobei sich aber 67,96 Vol.-% vom angewandten C_2H_4 an CO_2 bildeten. Vff. hoffen, auch andere schwere Kohlenwasserstoffe bei geringer Gasgeschwindigkeit u. bei einer der Kirschrotglut naheliegenden Temperatur vollständig u. ohne Entstehung von CO_2 umzusetzen. (Journ. des usin. à gaz. **14.** 355; ChZ. **15.** Rep. 22.) Hefelm.

Ernst Schmidt, *Notiz über Angelikasäure.* Die vom Vf. vor 12 Jahren hinsichtlich der Umwandlung von Angelikasäure in Methylcrotonsäure gemachte Bemerkung, daſs sich dieselbe scheinbar mit der Zeit auch schon bei der einfachen Aufbewahrung vollzieht, erwies sich nach neueren Verss. des Vfs. als irrig. In Übereinstimmung mit einer Beobachtung Fittig's fand Vf. ein 12 Jahre altes Präparat von Angelikasäure noch vollständig unverändert, u. selbst ein 50 Jahre altes Präparat hatte noch keine Umwandlung in Methylcrotonsäure erfahren. Es ist demnach die Thatsache, daſs jenes 25 Jahre alte, aus Angelikawurzel dargestellte Sammlungspräparat nicht aus Angelikasäure (F. 45°), sondern aus Methylcrotonsäure (F. 64°) bestand, in anderen, zunächst noch nicht zu ermittelnden Umständen zu suchen. Die Angelikasäure kommt in der Angelikawurzel weder frei, noch als ätherartige, durch Wasserdämpfe zersetzbare Verb. vor u. ist vermutlich ein Zersetzungs- oder Spaltungsprod. eines bisher nicht bekannten Bestandteiles der Wurzel, resp. des sogen. Angelikabalsams unter dem Einflusse des bei der Gewinnung angewendeten Ätzkalkes oder Ätzkalis. Hinsichtlich der aus der Sumbulwurzel darstellbaren Angelikasäure hatte Vf. (Ar. 1886. 528) nachgewiesen, daſs dieselbe nur als ein Zersetzungsprod. des Sumbulbalsams durch Ätzkali anzusehen ist. (Ar. **229.** 68—71. 26/1. [27/12. 90.] Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Lab.) Wachter.

Franz Schardinger, *Über eine neue, optisch aktive Modifikation der Milchsäure, durch bakterielle Spaltung des Rohrzuckers erhalten.* Bei der bakteriologischen Untersuchung eines Brunnenwassers fand der Vf. einen Spaltpilz, der auf kohlehydrathaltigen Nährböden eine lebhafte Gärthätigkeit entfaltete u. Rohrzucker unter Bildung einer *linksdrehenden Milchsäure* zersetzte. Von den beiden, nach der Theorie möglichen Äthylidenmilchsäuren ist bisher nur die rechtsdrehende Modifikation bekannt.

Der Spaltpilz, dessen morphologische Eigenschaften es noch unentschieden lassen, ob er zu den Bacillen oder den Bakterien im Sinne Hüppe's gehört, u. den der Vf.

Bacillus acidi laevolactici nennt, wurde nach den KOCH'schen Methoden rein kultiviert, u. die Eigenschaften der Kulturen, sowie das Verhalten gegen Anilinfarbstoffe werden eingehend beschrieben; der Pilz ist fakultativ anaerob. In einer Rohrzuckerlsg., die aufserdem nur anorganische Salze enthält, wächst er unter Entwickelung von CO_2 u. einem brennbaren Gase (H oder CH_4) u. Bildung von Äthylalkohol u. der linksdrehenden Milchsäure. Dieselbe wurde aus dem Kalksalze abgeschieden und in das Zinksalz übergeführt; dieses stimmt in seinem Aussehen, seiner Löslichkeit in W. u. seinem Verhalten gegen A. vollständig mit dem paramilchsaurem Zink, mit dem es die gleiche Zus., $(C_3H_5O_3)_2Zn + 2H_2O$, hat. Die daraus durch Einleiten von H_2S in die wss. Lsg. dargestellte freie Säure ist eine hellgelbe, schwer bewegliche, sauer reagierende, in A., Ä. u. W. l. Fl. Das Silbersalz ist in W. ll. u. krystallisiert in langen, farblosen Säulen der Zus. $C_3H_5O_3Ag + {}^1/_2H_2O$. Das Kalksalz hat die Zus. $(C_3H_5O_3)_2Ca + 4^1/_2H_2O$. Das im SOLEIL-VENTZKE'schen Apparat untersuchte Drehvermögen ergab Linksdrehung $\alpha_1 = -4{,}3^0$, während α_1 der Paramilchsäure nach WISLICENUS $+3{,}46^0$ ist. Beim längeren Stehen der wss. Lsg. tritt Rechtsdrehung ein; diese wird durch die Bildung von Esteranhydriden bewirkt, ebenso wie WISLICENUS fand, dafs die Paramilchsäure nach einiger Zeit in linksdrehende Anhydride übergeht. Während die Salze der Paramilchsäure links drehen, besitzen die der neuen Milchsäure Rechtsdrehung. Das Zinksalz dreht um ebensoviel nach rechts, wie das Paralaktat nach links; die übersättigten Lsgg. drehen weniger nach rechts, als die normalen.

Während das gärungsmilchsaure Zink aus seinen Lsgg. nicht einzelne Krystalle, sondern mikrokrystallinischen Aggregate absetzt und Neigung zur Krustenbildung hat, bilden sich aus den Lsgg., sowohl des rechts- als des linksdrehenden Zinksalzes, einzelne Individuen. Löst man gleiche Teile des links- u. des rechtsdrehenden Zinklaktates in W. und bringt zur Krystallisation, so setzt sich kein Krystallmehl ab, sondern der Boden bedeckt sich mit glasglänzenden Krusten, die das Aussehen und die Zus. des Zinksalzes der Gärungsmilchsäure, $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$, besitzen. Die Lsg. dreht die Polarisationsebene nicht. Es ist somit festgestellt, dafs die *Gärungsmilchsäure aus gleichen Teilen von Rechts- und Linksmilchsäure besteht*, wie ähnliches für Trauben- und Mandelsäure durch PASTEUR und LEWKOWITSCH festgestellt ist. Aus gärungsmilchsaurem Kalk konnte bisher durch den Spaltpilz linksmilchsaurer noch nicht erhalten werden. (MCh. **11**. 545—49. [4/12.* 90.]; Wien. Bakt. Lab. des k. k. Militärsanitätscomités.) BODLÄNDER.

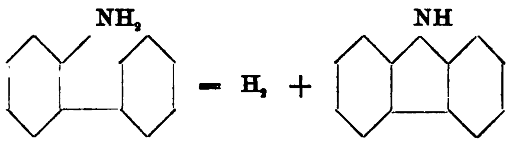
E. Mulder, *Über die Umwandlung des Dinatriumweinsäureäthylesters unter dem Einflufs des Chloräthyls.* Der Vf. wollte prüfen, ob die beiden Körper miteinander unter Bildung eines Diäthylweinsäureäthylesters reagieren. Zahlreiche Versuche wurden darüber angestellt, aber es ist dem Referenten trotz des der Arbeit angehängten Resumés nicht möglich gewesen, ein zusammenfassendes Ergebnis derselben zu erkennen. Es scheinen amorphe, zum Teil in Ä. l. Prodd. sich zu bilden, wenn man die beiden Körper zusammenbringt; ein Überschufs von Chloräthyl befördert, Anwesenheit von A. verhindert die Rk. (RPB. **9**. 238—75. Utrecht.) BODL.

Rud. Wegscheider, *Über Hemipinsäureäthyläther.* SCHMIDT und SCHILBACH hatten (**87**. 388) die Vermutung aufgestellt, dafs der durch Einwirkung von A. auf Hemipinsäureanhydrid und der durch Einleiten von HCl in eine alkoh. Hemipinsäurelsg. dargestellte, saure Hemipinsäureäthyläther einander isomer seien. Nach der letztgenannten Methode bildet sich zunächst neutraler Hemipinsäureäthyläther, F. 72°, K. über 300 von der Zus. $C_{10}H_8O_6(C_2H_5)_2$, die Krystallform ist nach RUDOLF KÖCHLIN triklin mit monoklinem Habitus, $a:b:c = 1{,}4170:1:1{,}4009$, $\alpha = 89^0\,10'\,11''$, $\beta = 101^0\,53'\,54''$, $\gamma = 93^0\,26'\,10''$. Der aus diesem neutralen Ä. durch Erhitzen mit alkoh. Eisenlsg. erhaltene *saure Hemipinsäureäthyläther*, $C_{10}H_9O_6(C_2H_5)$ krystallisiert

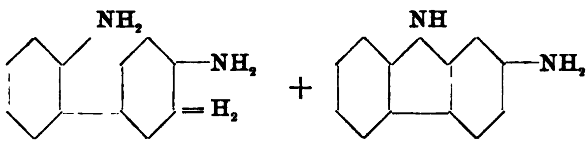
bald wasserfrei, bald mit 1 oder $1^1/_2$ Mol. W., hat F. 148° und einmal geschmolzen u. erstarrt, zeigt er niedrigere, bis 125° herabgehende, nicht scharfe Schmelzpunkte. In dieser u. in allen übrigen Beziehungen gleicht er vollkommen dem durch Einw. von A. auf Hemipinsäureanhydrid erhaltenen Prod., ist also diesem nicht isomer, sondern mit ihm identisch. Die früher angegebene Bildung eines gelben Nd. mit verd. Eisenchlorid findet bei Reindarstellung des sauren Ä. nach irgend einer Methode nicht statt. (MCh. **11.** 538—45. [6/11.* 90.] Wien I. Chem. Univ.-Lab.) Bodländer.

William Orren Emery, *Über die Einwirkung von β-Brompropionsäureester auf Malonsäureester u. Acetessigester.* Es entsteht *Carboxyglutarsäureester*, $CH(COOC_2H_5)_2.CH_2.CH_2.COOC_2H_5$, fl., K_{12-13}. 161°, $D^{20}{}_4$. 1,0808, bezw. *α-Acetglutarsäureester* (H. I. 655), K_{11}. 162°, $D^{20}{}_4$. 1,07115. Neben ersterer Verb. entstand durch weitere Einw. des *β*-Brompropionsäureester auf Carboxyglutarsäureester der *1,3,3,5-Pentantetracarbonsäureester*, $CH_2(COOC_2H_5).CH_2.C(COOC_2H_5)_2.CH_2.CH_2.COOC_2H_5$, K_{18}. 215°, $D^{20}{}_4$. 1,1084. Beim Verseifen der aus Malonsäureester entstandenen Verbb. wurden die Säuren nur als Sirupe erhalten, die durch Kochen mit konz. HCl unter Abspaltung von je 1 Mol. CO_2 in Glutarsäure, bezw. *1,3,5-Pentantricarbonsäure*, $CH(COOH).(CH_2COOH)_2$, Nadeln, F. 106—107°, übergingen. (B. **24.** 282—86. 9/2. [28/1.] Bonn. Univ.-Lab.) Wagner.

Albert Blank, *Über Carbazolsynthesen.* (*Vorläufige Mitteilung.*) Anläfslich der Arbeit von Täuber (**91.** I. 74) teilt Vf. mit, dafs er Carbazol aus o-Amidodiphenyl beim Überleiten über schwach glühenden Kalk erhielt, ebenso Amidocarbazol aus Diphenylin.



und



(B. **24.** 306. 9/2. [30/1.] Erlangen. Univ.-Lab.) Wagner.

Carl Müller, *Fettes Öl aus Lindensamen.* Durch Ausziehen der Samen mit PAe. erhielt Vf. eine grofse Menge eines schön gelben, in seiner Farbe an die besten Sorten des Provenceröles erinnernden Fettes. Die Menge desselben betrug 58%, wonach der Lindensamen in bezug auf Fettgehalt nur noch von Bertholletia excelsa, Cocos nucifera, Corylus Avellana u. Aleurites triloba (Candlenuts) übertroffen wird. Den nächst niederen Gehalt zeigen dann die Samen von Juglans regia, während die eigentlichen Ölsamen, wie Raps u. Rübsen, weit hinter den Lindensamen im Fettgehalte zurückbleiben. Im Geschmacke gleicht das Lindenöl dem besten Olivenöle. Es gehört zu den nicht trocknenden Ölen u. hält sich bei Aufbewahrung in offenen Schälchen wochenlang absolut unverändert sowohl im Geschmack als in Konsistenz. Die mit Natronlauge vorgenommene Verseifung ergab eine gelbliche Seife, die beim Aussalzen nicht zu einer festen „Oberschale" wurde. Aus A. schofs dieselbe in langen, gelblichen Nadeln an. Die Unters. der Mutterlauge auf Glycerin führte noch nicht zu entscheidenden Resultaten, mit saurem, schwefelsauren Kali liefs sich kein Akroleïngeruch wahrnehmen. Das Lindenöl war selbst bei —21,5° noch nicht zum Gefrieren zu bringen. (Bot. **8.** 372—77. 28/1. Berlin. Pflanzenphys. Inst. d. landw. Hochschule.) Sachsse.

W. Majert und **Albert Schmidt**, *Zur Kenntnis des Spermins, dessen Nichtidentität mit Piperazin dem sogen. Äthylenimin Ladenburg's* (vgl. **91.** I. 312 u. S. 466). Vff. verglichen in Fortsetzung ihrer Verss. SCHREINER'sche Sperminoriginalpräparate mit Piperazin. Beide Basen sind flüchtig mit Wasserdampf, riechen sehr ähnlich, Spermin etwas mehr nach Trimethylamin, Chlorhydrate und Goldsalze bieten keine Verschiedenheiten. Sehr unterschieden sind die Jodwismutverbb. Die des Spermins orange, flockig, federartig gruppierte mkr. spitze Nädelchen, die des Piperazins tief granatrot, schwerer Nd., rechteckig gestreckte mkr. Täfelchen. Ferner unterscheiden sich die Phosphate, das Sperminderivat (CHARCOT'sche Krystalle) spitze abgerundete Pyramiden, zu Rosetten vereinigt, das ebenfalls wl. Piperazinphosphat bildet quadratische Täfelchen, die zuweilen nach einer Diagonale abgestumpfte Ecken haben. Ob SCHREINER's Krystalle, wie LADENBURG vermutet, Ca enthielten, konnte nicht ermittelt werden, Piperazin liefert mit Ca u. Phosphorsäure keine wl. Doppelverb. (Vgl. PÖHL **91.** I. 465 u. MENDELEJEFF 466.)

Piperazin, per os mit 0,5—1,5 pro Dosis eingeführt, passierte den Organismus unzersetzt, es ist nach kurzer Zeit im Harn nachweisbar. (B. **24.** 241—43. 9/2. [24/1.] Berlin. Chem. Fabrik vorm. J. SCHERING.) WAGNER.

Zur Sperminfrage. Aufser der Arbeit von AL. JÜRGENS (**91.** I. 193) liegt jetzt das Protokoll der vom Medizinalrate eingesetzten Expertenkommission (St. Petersburg) vor, das von BEILSTEIN, JULIUS TRAPP u. A. DIANIN am 26/9. 90 unterzeichnet worden ist. Nach dieser Kundgebung ist das SCHREINER'sche Spermin kenntlich: 1. an dem charakteristischen Phosphat (CHAROT'sche Krystalle), 2. an der Bildung einer krystall. Verb. mit $AuCl_3$, 3. an der Einw. metallischen Mg auf das $AuCl_3$ Doppelsalz, wobei der Geruch nach frischem Sperma bemerkbar ist. Vorzüglich die erste Rk. ist untrüglich. Äthylenimin von LADENBURG u. ABEL liefert ein sehr ähnliches $AuCl_3$-Doppelsalz, welches jedoch unter Einw. von Mg keinen Spermageruch entwickelt; durch H_3PO_4 wird es überhaupt nicht gefällt. Das reine Spermin, durch $Ba(OH)_2$ aus dem Phosphat abgeschieden, liefert unter allen Umständen die charakteristischen Phosphatkrystalle. u. das Phosphat läfst sich aus NH_3-Fl. umkrystallisieren. PÖHL's Spermin lieferte mit Na_2HPO_4 einen amorphen Nd., der beim Eintrocknen, je nach dem Präparat verschieden, weifs oder gelb wurde. Krystalle liefsen sich in keinem Falle u. Mikr. wahrnehmen. Sperminphosphat ist l. in viel sd. W. u. krystallisiert beim Erkalten wieder aus, das aus dem PÖHL'schen Spermin dargest. Phosphat löste sich grofsenteils überhaupt nicht in W. PÖHL's Spermin lieferte mit $AuCl_3$ einen flockigen Nd., der, mit Mg behandelt, allerdings Spermageruch entwickelte. Da Nebenprodd. der Spermindarst. ebenfalls diese Geruchs-Rk. geben u. derlei Rkk. schon bei Spuren bemerkbar werden, so spricht die Kommission derselben jeden Wert ab. Fernerhin spricht die Kommission aus, dafs PÖHL das nach seiner Verschreibung dargest. Spermin durch H_2SO_4 von BaO gereinigt u. unter Zusatz freier HCl abgedampft hat, was PÖHL verschwiegen hat, anderenfalls würde dessen Präparat nicht Ba-frei sein. PÖHL nennt Alles, was er durch Phosphorwolframsäure gefällt hat (nach SCHREINER's Angabe) Spermin, während die Unters. ergab, dafs die Hauptmasse des PÖHL'schen Spermins nicht aus Spermin, sondern aus fremden Beimengungen besteht. — Der Befund der Kommission deckt sich mithin in allen Stücken mit den Ergebnissen der JÜRGENS'schen Unterss. — MENDELEJFFF hat durch Briefe an PÖHL (s. S. 466), welche dieser veröffentlichte, zu Gunsten PÖHL's Partei ergriffen, obwohl er der Expertise der Kommission beiwohnte. Er führt u. a. an, dafs SCHREINER ein Präparat PÖHL's als Spermin erkannt habe, u. dafs die Mifserfolge bei Verss. mit den PÖHL'schen Präparaten auf Verwechslung der letzteren mit dem synthetischen Spermin von SCHERING-Berlin beruhen. Von letzterem soll jedoch kein g in Petersburg eingeführt worden sein; auch soll dasselbe erst in den Handel gebracht worden sein, als das Schicksal der PÖHL'schen Präparate schon entschieden war. (PZtg. **36.** 39—40.) HEFELMANN.

A. Stift, *Aschenbestimmung im Rohzucker.* Die von Scheibler zu diesem Zwecke ausgearbeitete Sulfatmethode leidet bekanntlich an gewissen Unsicherheiten, hat sich aber dennoch bis jetzt noch nicht durch ein anderes besseres Verfahren verdrängen lassen. Zu den neueren Vorschlägen in dieser Beziehung gehört die Methode von v. Grobert (**89.** II. 994), nach welcher zur Veraschung Oxalsäure angewandt werden soll. Dieselbe ist bis jetzt noch nicht geprüft, u. Vf. hat daher eine Anzahl von Veraschungen von Kolonialsirupen, Dicksäften, Füllmassen, Rohzuckern, Melassen u. Osmosewässern vorgenommen. Vf. richtete sich dabei genau nach den Vorschriften v. Grobert's u. kann die von demselben beobachteten Erscheinungen bestätigen. Die Übereinstimmung der Resultate untereinander u. mit der Carbonatasche ist eine vollkommen befriedigende. Damit die Veraschung aber in glatter Weise vor sich gehe, ist ein Überschufs von Oxalsäure unumgänglich notwendig, u. im allgemeinen in gröfseren Mengen, als es v. Gobert vorschreibt. Man wird bei Rohzuckern oft das zweifache, bei Füllmassen das drei- bis vierfache, bei Melassen u. Osmosewässern das fünffache Gewicht der Substanz nehmen müssen, um eine glatte Verbrennung zu erzielen. v. Grobert hat vorgeschlagen, auf Punkte, die weniger lebhaft zu brennen scheinen, pulverisierte Oxalsäure zu schütten, was jedoch nicht recht zum Ziele führt, während bei den vom Vf. angegebenen Mengen dieser mifsliche Umstand nicht eintreten wird. Für das Gelingen der Operation ist eine innige Mischung von Oxalsäure mit Substanz notwendig, was bei Dicksäften, Melassen u. Osmosewässern allerdings schwer zu erfüllen ist. Vf. setzt dann pulverisierte Oxalsäure in sehr kleinen Portionen zu u. läfst aufsaugen, wenn dann ein dicker Brei entstanden ist, überschüttet er denselben noch mit einer Lage Oxalsäure. Finden sich in der M. nach der Veraschung noch schwarze Punkte, so können diese durch salpetersaures Ammon zur Verbrennung gebracht werden, wie v. Grobert angiebt. Natürlich mufs reine Oxalsäure angewandt werden, unreine Oxalsäure in genau gewogener Menge anzuwenden u. dann deren bekannten Aschengehalt abzuziehen, ist unzweckmäfsig. Wegen der sich entwickelnden Dämpfe mufs die Operation natürlich unter einem gut abziehenden Zuge vorgenommen werden. (ÖU. **19.** 484—89. 6/2.) Sachsse.

August Freund, *Zur Kenntnis des Vogelbeersaftes und der Bildung der Sorbose.* I. Teil. Die Sorbose soll sich nach der Annahme von Delffs aus der in den Vogelbeeren enthaltenen Äpfelsäure u. dem durch Gärung entstandenen A. bilden; diese Ansicht ist falsch, da Sorbose aus solchem Safte erhalten wurde, der gleich nach der alkoh. Gärung von A. befreit wurde und auch aus solchem, der mit Kalk und Bleiessig gereinigt worden war, also nicht die geringsten Mengen Äpfelsäure enthielt. Der Vf. fafst die Sorbose als ein Oxydationsprod. des Sorbits auf, welches aus demselben durch die oxydierende Wirkung der Schimmelpilze entstanden sei. Sorbit selbst konnte Vf. zuerst nicht krystallisiert aus dem Safte der Vogelbeeren erhalten, sondern nur eine gallertartige M., die, mit Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid erhitzt, ein krystallisiertes, bei 100,2° schm. Acetylderivat bildet. Auch beim Verseifen dieses entstand immer wieder die gallertartige M. Nach der Methode von J. Meunier (**89.** I. 248 u. **90.** I. 798, vgl. auch Vincent u. Delachanal, **89.** I. 248 u. **89.** II. 968) wurde das Benzoal des gallertartigen Körpers dargestellt u. dessen F. zu 190—191° bestimmt, während Meunier für sein Benzoal den F. 160° angiebt. Auch aus dem Benzoal wurde kein krystallisiertes Sorbit, sondern die gallertartige M. erhalten, u. der Vf. nimmt an, dafs dieselbe entweder wasserfreier Sorbit oder ein zwischen diesem und dem in Nadeln krystallisierenden Hydrat stehender Körper sei. Später gelang es dem Vf., seine Substanz durch Erhitzen mit W. und wenig HNO_3 in den krystallisierten Sorbit von Boussingault überzuführen und durch Berührung mit den so erhaltenen Krystallen auch die gallertartigen Massen zur Krystallisation zu bringen.

Dafs die Sorbose ein Oxydationsprod. des Sorbits sei, wurde dadurch bewiesen, dafs sie sich durch Behandlung mit Natriumamalgam in den gallertartigen Körper

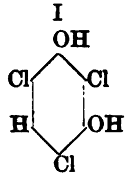
überführen läfst, dessen Acetylderivat F. 100,2° zeigte. — Durch Behandlung eines aus dem Jahre 1880 stammenden Sirups, aus welchem keine Sorbose mehr abscheidbar war, nach der MEUNIER'schen Benzoalmethode wurde nicht wie sonst ein gallertartiges, sondern ein krystallisiertes Benzoal erhalten, das sich in einen in A. leichter u. einen darin schwerl. Körper spalten liefs; der eine hat F. 230—231,5°, der andere F. 229—236°. Nur der in A. ll. Körper wurde durch Erhitzung mit schwach angesäuertem W. in Lsg. gebracht, u. es wurde aus der vom regenerierten Benzaldehyd befreiten Lsg., aus der durch Bariumcarbonat die H_2SO_4 gefällt und die dann eingedampft worden war, durch Extraktion des Sirups mit A. ein krystallisierter, rein süfs schmeckender Körper gewonnen, der wohl ein mehratomiger A. ist. (MCh. **11**. 560—78. [4/12.* 90.].) BODLÄNDER.

Wilhelm Ebstein u. **Arthur Nicolaier,** *Künstliche Darstellung von harnsauren Salzen in Form von Sphärolithen.* Verfolgt man die Vorgänge in verd. Lsgg. von Harnsäure in Alkalien unter dem Mikroskop, so sieht man sehr bald kugelförmige Bildungen auftreten, deren Gröfse zwischen 2—100 μ schwanken kann. Dieselben zeigen konzentrische Schichtung. Als Lösungsmittel der Harnsäure benutzten Vff. Lsgg. von Ätznatron, Ätzkali, kohlensaurem Lithium, Borax, Dinatriumphosphat, Ammoniak u. Piperazin. Die gröfsten derartigen Bildungen erhielten Vff. aus den Harnsäuresedimenten des menschlichen Harns, die kleinsten, wenn als Lösungsmittel der Harnsäure Ammoniak oder Piperazin verwandt wurde. Eine künstliche Färbung dieser Bildung gelang mit verschiedenen Tinktionsflüssigkeiten, Boraxkarmin, alkoh.-alkal. Methylenblaulsg. u. Bismarckbraun. Unter dem Polarisationsmikroskope zeigen die Sphärolithe Polarisationserscheinungen. (VAr. **123**. 373—76. 3/2. Göttingen. Med. Univ.-Klinik.) SACHSSE.

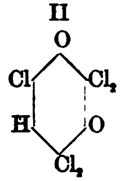
Th. Zincke, *Über die Einwirkung von Chlor auf Phenole. (Fünfte Mitteilung.)* Durch die früheren Mitteilungen (**88**. 792; **89**. I. 321. 510. 675; **89**. II. 83. 363; **90**. I. 529; **90**. II. 140) ist zwar der Reaktionsverlauf klar gestellt, so zwar dafs sich aus den gewonnenen Ergebnissen die Derivate des Resorcins, Orcins etc. interpretieren lassen. Da sich jedoch zwischen den Chlor- u. Bromverbb. des Phloroglucins merkwürdige Verschiedenheiten ergeben haben, bleibt festzustellen, ob derartige Unterschiede zwischen Ketochloriden u. Ketobromiden allgemein bestehen. Auch die Spaltung von Ketoverbb. ist noch nicht genau genug erforscht, endlich haben die Derivate Bedeutung für die Frage nach der Lage der inneren Bindungen im Benzolkern (vgl. a. d. a. O.). Vf. hat deshalb mit S. RABINOWITSCH die Einw. des Chlors auf Resorcin untersucht.

Läfst man bei Ggw. von Chlf., wie **89**. II. 363 angegeben, Chlor auf Resorcin wirken, so entsteht Trichlorresorcin, I, hieraus bildet sich Penta-, II, und Heptachlorresorcin, III. Diese beiden Verbb. sind Ketoverbb. und als:

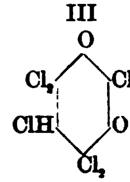
I



II

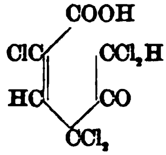


III



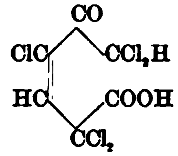
Pentachlor-m-diketo-R-hexan, bezw. *Heptachlor-m-diketo-R-hexylen,* zu beziehen. Beide Verbb. werden von $SnCl_2$ oder schwefligs. Salz zu Trichlorresorcin reduziert, Tetrachlorresorcin oder Hexachlordiketon konnte nicht gewonnen werden. W. spaltet das Pentachlordiketon, es entsteht eine Säure:

IV



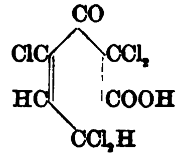
oder

V



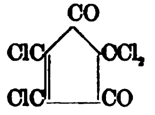
oder

VI

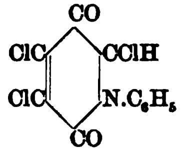


Das Verhalten der Säure spricht für Formel IV, denn beim Kochen mit W. wird CO_2 abgespalten und zwei Atome Cl durch ein Atom O ersetzt, das Produkt ist ein o-Diketon. Man kann es als *Dichlormethylchlorvinyl-o-diketon*, CHCl=CH—CO—CO—$CHCl_2$, bezeichnen, die Säure aus der es entsteht als *Dichloracetyltrichlorcrotonsäure*. Übergieſst man das o-Diketon mit Natronlauge, so entwickelt sich Monochloracetylen, die Rk. verläuft nicht glatt, die Erklärung steht aus. Auch durch NH_3 wird Pentachlorresorcin gespalten, es entsteht das *Amid der Dichloracetyltrichlorcrotonsäure*. Das Heptachlorresorcin wird von W. unter Bildung öliger, nicht näher unters. Prodd. zers., bei Ggw. von Halogen wird Halogenoxyl aufgenommen, und es entsteht eine Säure $C_6H_2Cl_8O_3$, bezw. $C_6H_2BrCl_7O_3$, Heptachlordiketon aus Resorcin verhält sich also anders als Hexachlortriketon aus Phloroglucin u. Tetrachlortetraketon aus Chloranilsäure, obwohl alle drei sich vom Hexamethylen ableiten. Das Triketon bildet (**90.** II. 140) CO_2, Dichloressigsäure u. Tetrachloraceton, das Tetraketon (42. 174) CO_2 und Trichloroxydiketo-R-penten, das Prod. aus dem Heptachlorresorcin enthält dagegen noch alle sechs C-Atome. Freilich nicht mehr als Ring, denn $SnCl_2$ bildet kein Trichlorresorcin. Das Verhalten der Säure spricht für die Formel CCl_3.CO.CCl_2.CClH.CCl_2.COOH und gegen Formel CCl_3.CClH.CCl_2—CO.CCl_2.COOH, nur diese Formeln kommen in Betracht, da die Spaltung jedenfalls zwischen einer CCl_2- u. CO-Gruppe erfolgt. Kocht man die Säure mit W., so wird CO_2 und HCl abgespalten, ferner Chlor gegen O ausgetauscht. Die neue Verb. $C_5Cl_4O_2$ ist aber kein o-Diketon wie die Verb. aus Pentachlorresorcin, man muſs sie für ein Pentenderivat, *Tetrachlordiketo-R-penten* (VII), halten. Alkali spaltet in Dichloressigsäure u. Dichlorakrylsäure, die wahrscheinlich zuerst gebildete Säure CCl_2H.CO.CCl : CCl.COOH, konnte nicht nachgewiesen werden. Über die Konstitution der Säure $C_6Cl_8O_3H_2$ läſst sich sicheres nicht sagen, einstweilen kann sie als *Trichloracetylpentachlorbuttersäure*, CCl_3.CO.CCl_2.CClH.CCl_2.COOH, betrachtet werden. Das Tetrachlordiketo-R-penten giebt mit NH_3 die Verb. $C_5Cl_4NH_3O_2$ vielleicht CCl_2H.CO.CCl:CCl—$CONH_2$, mit Anilin in essigs. Lsg. analog $C_5Cl_4NH_2(C_6H_5)O_2$, in alkoh. Lsg. tritt noch HCl aus und es wird vielleicht ein Pyridonderivat gebildet. Das Keton $C_5Cl_4O_2$ in eins der Ketone C_5Cl_6O (**88.** 1382; **90.** I. 799) überzuführen, ist nicht gelungen, auch nicht die Darst. von C_5Cl_8.

VII



VIII



Isotrichlorresorcin (H. II. 588) ist identisch mit *Trichlorresorcin*, F. 83°, das Acetat $C_6Cl_3H(C_2H_3O)_2$, Prismen aus h. A., F. 106°; *Pentachlor-m-diketo-R-hexen* (*Pentachlorresorcin*, $C_6O_2HCl_5$, hat die von STENHOUSE angegebenen Eigenschaften (H. II. 588), aber nicht die von LIEBERMANN u. DILLER beobachtete Unbeständigkeit, an der Luft bildet sich ein Hydrat $C_6HCl_5O_2$ + $2H_2O$, das niedriger schm.; *Dichloracetyltrichlorcrotonsäure*, $C_6H_3Cl_5O_3$, Nädelchen aus h. Bzn., F. 122 bis 123°, kl. in W., ll. in Ä., A., Bzl., Chlf., Amid, $C_6Cl_5NH_4O_2$, Nadeln aus h. Bzl., F. 166°, l. in h. W. u. h. verd. HCl; *Dichlormethylchlorvinyl-o-diketon (Dichloracetyl-α-chlorakryl*, $C_5H_3Cl_3O_2$, gelbe Nadeln oder Blätter aus h. Bzn., F. 94°, K_{25}. 90—92°,

leicht flüchtig, ll. in A., Bzl., Cl, Eg.; Oxim, $C_6H_3Cl_3O(NOH)$, Prismen aus Bzl., F. 110°, ll. in Ä. u. A.; Chinoxalin aus o-Toluylendiamin, $C_{12}H_9Cl_4N_2$, gelbliche Nadeln aus Bzn., F. 96°, ll. in A., Ä., Bzl. Forts. folgt. (B. **24**. 3766—84. 26/1. [24/12. 90.] Marburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Eduard Fabini, *Der Farbstoff der roten Carbolsäure.* IV. (**91**. I. 356 u. 401.) Die nächstliegende Ursache des Feuchtwerdens, der partiellen Verflüssigung der Carbolsäure u. des absoluten Phenols, ist in der Absorption von NH_3-Gas zu suchen. Das gebildete Ammonphenylat ist flüssig u. erfüllt die Zwischenräume der Carbolsäure; dasselbe kann schon durch 0,0001°/₀ Cu oder Fe in eine dunkelbraune Fl. übergeführt werden, die sich an der Luft mehr u. mehr rot färbt.

Bei Einw. von O auf Ammonphenylat entsteht ein blauer Farbstoff (Phenocyanin), welcher sich auch durch Chlorkalklsg. bildet. Ä. nimmt das Phenocyanin nicht auf, wohl aber nach dem Ansäuern. In diesem Falle geht der blaue Farbstoff in einen roten über; der äther. Rückstand löst sich in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe auf, die dann mifsfarbig wird. Das durch Säuren aus dem Phenocyanin gebildete Phenorubin ist demnach mit dem vom Vf. beschriebenen Farbstoffe der roten Carbolsäure nicht identisch. Letzteres kann durch NH_3 auch nicht in eine blaue Modifikation übergeführt werden, dieses geschieht eben nur durch konz. H_2SO_4. (PP. **24**. 61—62. 24/1. Jassy.) PROSKAUER.

Max Singer, *Entdeckung des Phloroglucins in der Pflanze.* Der Inhalt ist historisch u. behandelt die Verdienste, welche sich WIESNER um die Entdeckung u. den Nachweis des Phloroglucins erworben hat. (Bot. **8**. 343—44. 28/1.) SACHSSE.

H. Frey u. **M. Horowitz,** III. *Über eine neue Bildungsweise aromatischer Carbonsäuren.* Wie beim Erhitzen von Säuren u. Phenolen mit Chlorzink Oxyketone entstehen, so bilden sich aus Säuren u. aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Ggw. von Chlorzink u. Phosphoroxychlorid beim Kochen die entsprechenden Ketone und aus letzteren in sekundärer Rk. aromatische Carbonsäuren. Aus Eg. (2 Tle.), Toluol (1 Tl.), Chlorzink (2 Tle.) u. $POCl_3$ (1 Tl.) resultierten nach dem Kochen (105—120°, ca. 1 Stde.) bis zum Verschwinden der zuerst aufgetretenen zwei Schichten, grünlichschwarzen Färbung der Masse u. Nachlassen der lebbaften HCl-Entw. *p-Methyltolylketon,* $CH_3.C_6H_4.CO.CH_3$ (K. 216—217°, Öl), u. *p-Toluylsäure,* $CH_3.C_6H_4.CO_2H$ (F. 176°, schneeweifse Nadeln). Da hierbei aufser HCl auch Chlormethyl auftritt, so läfst sich nach den Vff. annehmen, dafs ein Teil des primär entstandenen Ketons mit dem $POCl_3$ unter Abspaltung von CH_3Cl eine Verb. eingeht, welche dann sofort beim Eingiefsen in W. in Toluylsäure, phosphorige Säure u. Salzsäure zerfällt. Die Rk. verläuft demnach in folgenden drei Phasen:

$$\text{I. } C_6H_5.CH_3 + CH_3.CO_2H = C_6H_4(CH_3).CO.CH_3 + H_2O$$
$$\text{II. } C_6H_4(CH_3).CO.CH_3 + POCl_3 = C_6H_4(CH_3).CO.POCl_2 + CH_3Cl$$
$$\text{III. } C_6H_4(CH_3).CO.POCl_2 + 3H_2O = C_6H_4(CH_3).CO_2H + H_3PO_3 + 2HCl.$$

Kocht man so lange, wie oben angegeben, so erhält man viel Säure u. wenig Keton, unterbricht man die Rk. noch während der starken HCl-Entw., so ist die Ausbeute an Keton eine bessere. Das Keton wird aus der Reaktionsmasse mit Wasserdämpfen übergetrieben u. durch fraktionierte Destillation rein erhalten. Die Säure wird aus der harzartigen Masse mit NaOH ausgezogen u. durch Salzsäure gefällt. Bei Prüfung auf die Allgemeinheit der Rk. wurden folgende Säuren, bez. Ketone erhalten: 1. Aus Propionsäure u. Toluol: a. Äthyltolylketon, b. p-Toluylsäure (F. 167°). 2. Aus m-Xylol u. Eg.: a. o-p-Dimethylacetophenon, $CO.CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1:2:4$ (K. 224 bis 225° bei 715 mm, schwach gelbl. Öl), b. o-p-Xylylsäure, $CO_2H : CH_3 : CH_3 = 1:2:4$ (F. 122°). 3. Aus p-Xylol u. Eg.: Xylylsäure, $CO_2H : CH_3 : CH_3 = 1:2:5$ (F. 132°). 4. Aus o-Xylol u. Eg.: Xylylsäure, $CO_2H : CH_3 : CH_3 = 1:3:4$ (F. 163°).

5. Aus käuflichem Xylol u. Eg.: Xylylsäure, $CO_2H : CH_3 : CH_3 = 1:2:6$. 6. Aus m-Xylol u. Buttersäure: a. Xylylpropylketon, $C_8H_9.CO.C_3H_7$ (K. 240—250°, Öl, b. o-p-Xylylsäure (F. 122°). 7. Aus Bzl. wurde weder Acetophenon, noch Benzoësäure erhalten. 8. Aus Cymol: Cymolcarbonsäure, $C_6H_3.CH_3.C_3H_7.CO_2H$ (F. 62°). 9. Aus Naphtalin u. Eg.: nichts. Schliefslich sei erwähnt, dafs obige Methode der Darst. aromatischer Carbonsäuren von Interesse ist, weil gleichzeitig auch die Ketone entstehen u. aus der Säure die relative Stellung der Ketongruppe bestimmt werden kann. (Jpr. [2.] **43.** 113—24. 14/1. Bern. Lab. v. Prof. NENCKI.) WACHTER.

T. H. Easterfield, *Phenylbromessigsäure, eine scheinbare Ausnahme von der Le Bel-Van t'Hoff'schen Hypothese.* Durch Erhitzen von aktiver Mandelsäure mit bei 0° gesättigter, rauchender HBr-Lsg. auf 50° im zugeschmolzenen Rohre erhielt der Vf. *Phenylbromessigsäure*, F. 79—80°, deren Lsg. in A. inaktiv ist. Der Körper hat denselben F. wie die aus inaktiver Mandelsäure bereitete Phenylbromessigsäure u. geht bei Erhitzung mit verd. Natronlsg. in inaktive Mandelsäure über. Ähnlich verhält sich die aus aktiver Mandelsäure und rauchender HCl bereitete Phenylchloressigsäure. Durch W. werden beide Körper leicht zers., u. es gelang deshalb nicht, zu prüfen, ob eine Scheidung mittels der Alkaloidsalze in zwei entgegengesetzt drehende Komponenten erfolge. Auch die Wirkung von organisierten Fermenten konnte wegen des Fehlens eines geeigneten Lösungsmittels nicht geprüft werden. — Dafs der Ersatz eines Wasserstoffatomes an dem asymmetrischen Kohlenstoffe durch Halogene die Aktivität zum Verschwinden bringt, fafst der Vf. als Widerspruch gegen die Hypothese von LE BEL und VAN T'HOFF auf, macht aber selbst auf die Möglichkeit aufmerksam, dafs der Eintritt eines chemisch so wirksamen Elementes wie Brom eine Umlagerung des ganzen Moleküls herbeigeführt haben könne. (JCh. **59.** 71—73. Würzburg. Lab. von FISCHER.) BODLÄNDER.

W. Sonne, *Zur Kenntnis der Gerbstoffe.* Vorliegende Arbeit stellt eine Ergänzung der Abhandlung Vfs. u. FR. KUTSCHER's über den Weidenrindengerbstoff (**89.** II. 819) dar. Vf. erwähnt, dafs G. KLENK (LEDERMARKT **11.** 1059) bei Wiederholung der vom Vf. u. KUTSCHER mitgeteilten Verss. zu denselben Resultaten gelangt ist, nämlich dafs durch fortgesetztes Kochen eines Weidenrindenextraktes der Gerbstoff desselben vollständig zers. wird. Bei den Gerbstoffen der Eichenrinde, Fichtenrinde, der Myrobolanen, des Sumach, sowie des Quebracho-, Kastanien- und Eichenholzes konnte eine Zers. durch die Wärme nicht nachgewiesen werden. Der Valoneagerbstoff wird dagegen beim Sd. teilweise (etwa 20%) zers.; die Zers. beschränkt sich jedoch auf eine bestimmte Art von gerbenden Substanzen u. erfolgt auch beim längeren Stehen der k. Auszüge. Obwohl Vf. u. KUTSCHER nach dem Verfahren von LÖWENTHAL-NÖTZLI arbeiteten, KLENK jedoch nach der EITNER'schen Methode, waren die Resultate bei Weidenrindengerbstoff die nämlichen. Entgegen KLENK hat Vf. im Verein mit HOF beobachtet, dafs der Gerbstoff der Eichenrinde bei wochenlangem Erhitzen der wss. Lsg. vollständig zers. wird. Vf. kommt auf Grund seiner u. KLENK's Unterss. zu dem Schlusse, dafs der Weidenrindengerbstoff nicht, wie JOHANSEN u. a. annehmen, mit dem Eichenrindengerbstoff identisch ist. Je nach der mehr oder weniger grofsen Beständigkeit der Gerbstoffe beim Erhitzen ihrer wss. Lsg. teilt Vf. diese Körper in drei Klassen ein, nämlich: 1. Gerbstoffe vom Typus des Eichenrindengerbstoffes, beim Erhitzen schwer zers. — 2. Solche vom Typus des Valoneagerbstoffes, beim Erhitzen teilweise zers. — 3. Solche vom Typus des Weidenrindengerbstoffes, beim Erhitzen vollständig zers. Als Reduktionsfaktor zur Umwandlung der nach LÖWENTHAL-NÖTZLI erhaltenen Zahlen in Gewichtsprozenten fand Vf. im Mittel 1,49. Das Verfahren ist nach dem Vf. empfehlenswert. Zum Schlusse teilt Vf. den Gerbstoffgehalt von 40 Gerbmaterialien in Form einer Tabelle mit, aus der sich u. a. ergiebt, dafs der Gerbstoffgehalt der Valoneaschuppen

höher ist, wie derjenige der inneren Teile der Valonea, sowie daſs der Regen schädlichen Einfluſs auf den Gerbstoffgehalt der Rinden ausübt, was schon F. Gantter (Württemb. 1887. 276) beobachtet hatte. (ZAng. 1891. 75—77. Darmstadt. Prüf.- u. Auskunftsstat. f. d. Gew.) Hefelmann.

Robert Otto und **Adelbert Rössing**, *Zur Kenntnis des Phenylmerkaptols des Phenylsulfonacetons.* Diese aus Phenylsulfonaceton u. Thiophenol entstehende Verb. $CH_3.C(SC_6H_5)_2.CH_2.SO_2.C_6H_5$ (**87.** 36. 401) wurde durch $KMnO_4$ oxydiert. Neben Benzolsulfonsäure entstand bei einem Versuche *Thiophenyldiphenylsulfopropan*, $CH_3.C\left(<^{SO_2.C_6H_5}_{S.C_6H_5}\right).CH_2.SO_2.C_6H_5$, F. 148—149°, welches für sich weiter oxydiert Benzolsulfonsäure liefert. Phenylsulfonmerkaptol wird durch wss. KHO unter Wasseraufnahme gespalten, es entsteht Methylphenylsulfon, Essigsäure u. Thiophenol. Nascierender Wasserstoff in saurer Lsg. (Zn u. H_2SO_4) wirkt nicht auf das Merkaptol. (B. **24**. 234—37. 9/2. [24/1.] Braunschweig. Lab. d. techn. Hochsch.) Wagner.

Arnold Reissert, *Die Kondensationsprodukte der Anilidobrenzweinsäure.* (Vgl. Anschütz **261**. 138, Ref. in einer der folgenden Nummern.) Vf. ist jetzt selbst zu folgender Ansicht gekommen: „Pyranilpyroinlakton ist ein Gemenge von Citraconanil mit dem zweiten Kondensationsprod. der Anilidobrenzweinsäure, Pyranilpyroinsäure, ein Gemenge von Mesaconanilsäure mit der Säure vom F. 150°. Die Namen Pyranilpyroinsäure u. Pyranilpyroinlakton sind also aus der Litteratur zu streichen.“ Daſs Anschütz bei der Dest. von Anilidobrenzweinsäure nur Citraconanil erhielt, nicht auch das zweite Kondensationsprod., welches, wie Vf. jetzt zugiebt, nur Anilidobrenzweinanil ist, beruht darauf, daſs Ansch. im Vakuum destillierte. (B. **24**. 314—20. 9/2. [28/1.] Berlin. I. Univ.-Lab.) Wagner.

H. Eckenroth, *Über die Einwirkung von Monochloressigsäure auf p-Toluidin.* Bei der Darst. von p-Tolylglycin nach dem Verfahren von P. Meyer beobachtete Vf. in Gemeinschaft mit Alb. Donner, daſs sich vorübergehend, u. zwar beim Erwärmen von Chloressigsäure u. p-Toluidin in wss. Lsg. auf 83—84°, ein *Toluidinsalz des p-Tolylglycins* bildet, welches über 84° in wss. Lsg. sehr leicht in p-Tolylglycin u. p-Toluidin zers. wird. Groſse, gelbliche Tafeln, F. 102°, ll. in W.; liefert, im Gegensatze zum p-Tolylglycin selbst, mit $CuSO_4$ einen kryst. grünen Nd. KOH wandelt das Salz in das *K-Salz* um; farblose Tafeln, ll. in W. *Pb-Salz*, perlmutterglänzende Tafeln, swl. in W. $PtCl_4$, $HgCl_2$ u. $BaCl_2$ liefern Ndd. — Beim direkten Erhitzen von Chloressigsäure u. p-Toluidin auf 80—90° erhielt Vf. *p-Chloracettoluid*, das Tommasi durch Einw. von Chloracetylchlorid auf p-Toluidin dargestellt hatte. Durch Eintragen in HNO_3 (D. 1,40) wird die Verb. nitriert u. es bildet sich *m-p-Nitrochloracettoluid*, seideglänzende, gelbe Nadeln, swl. in k. W., l. in h. W., ll. in A., flüchtig mit Wasserdämpfen. F. 122°. Liefert beim Verseifen mit alkoh. KOH-Lsg. m-p-Nitrotoluidin. p-Chloracettoluid wirkt auſserordentlich reizend auf die Schleimhäute der Nase u. Augen, Nitrochloracettoluid dagegen nicht. (PZtg. **36**. 71—72. Ludwigshafen a/Rh. Städt. Unters.-Amt.) Hefelmann.

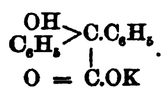
Carl Täge, *Über m-Nitrocumarin.* Vf. berichtet einerseits über das durch Einw. von Salpetersäure auf Cumarin entstehende u. schon von Delalande, Bleibtreu, Frapoli u. Chiozza beschriebene Nitrocumarin, andererseits über synthetische Verss. zur Darst. von Nitrocumarinen aus den beiden isomeren Nitrosalicylaldehyden. Die Nitrierung des Cumarins (F. 67°) verläuft ziemlich vollständig beim Erwärmen (ca. 50°) desselben mit rauchender Salpetersäure. Das so erhaltene Nitrocumarin, $C_9H_5(NO_2)O_2$ (F. 187°, weiſse, geruchlose Nadeln; nach dem Sublimieren F. 183°; nach Bleibtreu F. 170°; wl. in Ä., A., l. in Chlf.; ll. in Alkalien, durch Säuren wieder unverändert abscheidbar), wird durch Kaliumpermanganat zu unsymmetrischer m-Nitrosalicylsäure (F. 228°, weiſse Krystalle) oxydiert u. ist demnach m-

Nitrocumarin. Dasselbe geht beim Lösen in überschüssigem Salmiakgeist, Erhitzen bis beinahe zum Kochen u. Zusatz von Eisensulfatlsg. in *m-Amidocumarin*, $C_9H_7NO_2$ (F. 164°, nach FRAPOLI F. 168°, hellgelbe Nadeln, ll. in h. W., h. A., unl. in Ä., Chloroform) über, dessen HCl-Salz in Blättchen, dessen Platinchloriddoppelsalz, $(C_9H_7NO_2HCl)_2PtCl_4$ (l. in W.), in dicken, roten Nadeln krystallisiert. Mit Bromdämpfen liefert Nitrocumarinpulver Dibrom-m-nitrocumarin, $Br_2C_9H_3(NO_2)O_2$ (F. 151°, weifse Prismen, ll. in A., Chlf., Ä., wl. in CS_2, PAe.). — Zur Synthese des Nitrocumarins löste Vf. nach der PERKIN'schen Methode unsymmetrischen m-Nitrosalicylaldehyd (F. 125°) (3 g), in Essigsäureanhydrid (5 g) u. kochte die Lsg. mit frisch entwässertem Natriumacetat (5 g) am Rückflufskühler (1 Stde. im Wasserbade), wonach aus A. weifse Krystalle (F. 112°) erhalten wurden. (Forts. folgt.) (Ar. **229**. 71—80. 26/1. [30/12. 90.] Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

S. Hoogewerff u. **W. A. Van Dorp**, *Über die Umwandlung von α-Diketonen in alkalischer Lösung.* Im Anschlufs an frühere Darlegungen (**89**. I. 581) über die Umwandlung gewisser Körper, in denen Chlor, Brom, die Nitroso- oder die Hydroxylgruppe an Stickstoff gebunden sind, in beständigere Verbb., erklären die Vff. die Verwandlung von α-Diketonen in alk. Lsg. in Oxysäuren durch intramolekulare Umlagerung. So findet bei Einw. von Kalilauge auf Benzil erst die Rk. statt:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CO \\ | \\ C_6H_5.CO \end{array} + KOH = \begin{array}{c} C_6H_5.C\!<\!{}^{OH}_{OK} \\ | \\ C_6H_5.CO \end{array},$$

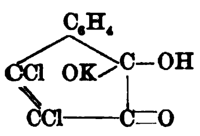
und dann, weil die Gruppe $C\!<\!{}^{OH}_{OK}$ unbeständig ist, die Umlagerung unter Bildung der beständigeren Gruppe COOK in die Benzilsäure:



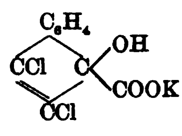
Ähnlich wird die Umwandlung von Cuminil in Cuminilsäure, von Benzil-o-carbonsäure in Benzhydroldicarbonsäure, von Benzildi-o-carbonsäure in Benzhydroldicarbonsäure, von Phenanthrenchinon in Diphenylenglykolsäure, von Chrysochinon in Chrysoglykolsäure und von Retenchinon in Retenglykolsäure erklärt.

Das nämliche Prinzip der Erklärung findet Anwendung auf die von ZINCKE u. seinen Schülern (**87**. 1040; **88**. 405. 792; **89**. I. 321; ZINCKE u. GERLAND **87**. 958; **88**. 373. 1387. 1388; ZINCKE u. KEGEL **89**. I. 675; ZINCKE u. FRÖLICH **87**. 1041) beschriebene Umwandlung von Ringen von 6 Atomen in solche von 5 Atomen Kohlenstoff. Wenn z. B. Dichlor-β-naphtochinon, $C_6H_4\!<\!{}^{CO-CO}_{CCl=CCl}$, in alkal. Lösung in Dichlorindenoxycarbonsäure, Formel II, übergeht (**88**. 1387), so erklären dies die Vff. durch die intermediäre Bildung eines Körpers der Formel I. Hierdurch werde es möglich, diese Rkk. u. die Umwandlungen der α-Diketone auf die nämliche Ursache zurückzuführen, was bei der Erklärung von ZINCKE nicht der Fall sei. Auch die von NIETZKI u. BENCKISER studierte Umwandlung von Rhodizonsäure in Croconsäure (**87**. 927 und **90**. II. 1001) die Bildung einer Säure mit einem Kern aus 5 Atomen C bei Einw. von Kalilauge auf Hexachlordiketotetrahydrobenzin (ZINCKE und KÜSTER, **88**. 1382), die Entstehung einer den Pentamethylenring enthaltenden Säure aus Chloranil- und Bromanilsäure (HANTZSCH **88**. 1381 u. **89**. II. 37) u. die Umwandlung von Tetrabromtetraketohexamethylen in Tribromoxydiketopentamethylen (NEF **89**. II. 550) erklären die Vff. analog. (RPB. **9**. 225—37. Delft u. Amsterdam.) BODLÄNDER.

I



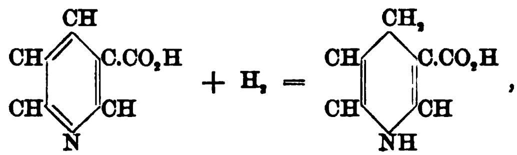
II



G. Mazzara, *Untersuchungen über Carbazol, Benzoylcarbazol*, $(C_6H_4)_2N.CO.C_6H_5$,

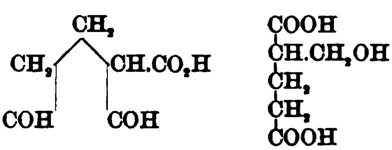
aus Carbazol u. Benzoylchlorid bei 160—170°, hellgrüne Nadeln aus sd. A., F. 98,5°, zll. in A. u. Eg., wl. in Bzl. u. PAe., nl. in W., wird durch alkoh. KHO, nicht durch wss. KHO verseift, Phenylhydrazin wirkt nicht — bis auf etwas Harzbildung, Hydroxylamin verseift zu Benzamid u. Carbazol; *Nitrobenzoylcarbazol*, $(C_6H_4—C_6H_3NO_2)N.CO.C_6H_5$, durch HNO_3 (D. 1,48) in Eg.-Lsg., gelbe Blätter aus sd. Eg., F. 181°, l. in w. Ä. u. Bzl., swl. in A. und PAe., alkoh. KHO verseift zu *Nitrocarbazol*, $(C_6H_4.C_6H_3NO_2)NH$, rote Blättchen aus sd. A., F. 210°, wl. in w. Eg., Chlf., Bzl., kl. in Ä. und PAe. (B. **24.** 278—81. 9/2. [24/1.] Parma. Chem. Inst.) Wagner.

H. Weidel, *Studien über stickstofffreie, aus den Pyridincarbonsäuren entstehende Säuren* I. Bei der Behandlung der drei bekannten Pyridinmonocarbonsäuren mit Natriumamalgam entsteht ein Gemisch von verschiedenen zweibasischen, gesättigten Oxysäuren und daraus gebildeten Laktonsäuren. Das aus *Nikotinsäure* erhaltene Säuregemisch lieferte kleine Krystalle, die aber von der Mutterlauge nicht getrennt werden konnten, und die Salze konnten nicht im krystallisierten Zustande erhalten werden. Durch die Einw. einer Lsg. von gasförmigem HCl in absolutem A. gelang es, zwei Äther zu erhalten. Der eine hat K_{60}. 184—187° und die Zus. $C_{10}H_{17}ClO_4$; durch W. und verd. Laugen wird der Ä. leicht verseift, durch Einw. von Natriumamalgam entsteht aus ihm *α-Methylglutarsäure*. Der andere Äther sd. unter 56 mm Druck bei 245—247° u. hat die Zus. $C_8H_{14}O_4$; durch Verseifung mit Barytw. wurde ein Bariumsalz, $C_6BaH_8O_5$, durch Behandlung mit Jodphosphor α-Methylglutarsäure erhalten. Daraus ergiebt sich, dafs die Reduktion der Nikotinsäure wahrscheinlich zunächst nach der Gleichung vor sich geht:



dafs dann unter Abspaltung von NH_3 u. Aufnahme von W. ein *Dialdehyd*, Formel I, u. daraus durch Umlagerung eine *δ-Oxy-α-methylglutarsäure*, Formel II, entsteht:

I II



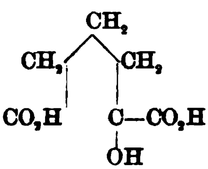
Die letztere bildet mit HCl u. A. die Verb. $C_{10}H_{17}ClO_4$, die demnach ein *Monochlor-α-methylglutarsäureäther* ist, und ferner den Ä. der Laktonsäure, die aus der ursprünglich gebildeten Oxy-α-methylglutarsäure durch die Wasser entziehende Wirkung der HCl entstanden ist. Dafs die Laktonsäure eine δ-Laktonsäure ist, wurde dadurch bewiesen, dafs der Ä. $C_{10}H_{17}ClO_4$ mit Phtalimidkalium eine Säure bildet, die unter Abspaltung von CO_2 bei der Dest. in Piperidon übergeht. — Bei der Dest. der stickstofffreien Reduktionsprodd. der Nikotinsäure entsteht, wie zu erwarten war, eine bei 133,5° schm. Säure $C_6H_8O_4 + H_2O$, die bei der Reduktion in α-Methylglutarsäure übergeht, u. ein Öl vom K_{56}. 222—226°, welches vielleicht die Zus. $C_5H_8O_2$ besitzt.

In analoger Weise geht *Isonikotinsäure* bei der Reduktion unter NH_3-Abspaltung, Wasseraufnahme u. Umlagerung eines Dialdehyds in eine *δ-Oxyäthylbernsteinsäure* über. Dieselbe wurde nicht analysenrein erhalten, wohl aber die Ä., die durch Einw. von HCl und A. daraus entstehen, nämlich die Verbb. $C_{10}H_{17}ClO_4$, K_{63}. 189°, und $C_8H_{12}O_4$, K_{60}. ca. 240°. Durch Verseifung des letzteren wurde das Bariumsalz, $C_6H_8BaO_4$ erhalten; durch Behandlung der aus diesem abgeschiedenen Säure, die mit der im Reduktionsprod. der Isonikotinsäure enthaltenen identisch ist, mit Jod-

phosphor entsteht *Monojodäthylbernsteinsäure*, $C_6H_9JO_4$, F. 152°, die mit Zink und H_2SO_4 behandelt in *Äthylbernsteinsäure*, F. 98,7°, übergeht.

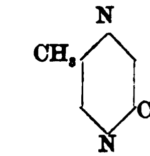
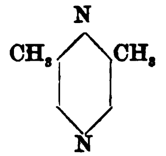
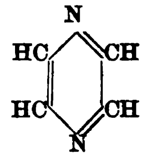
Aus der Pikolinsäure kann durch Einw. von Natriumamalgam nur eine Säure, die *δ-Oxy-n-adipinsäure*, Formel III, entstehen. Daſs dieselbe in der That gebildet wird, ergab sich daraus, daſs durch Jodphosphor das Reduktionsprod. der Pikolinsäure in normale *Adipinsäure*, F. 151°, verwandelt wird. Dieselbe ist mit der von Arppe dargestellten Säure identisch, was auch aus der durch v. Lang ausgeführten krystallographischen Unters. des monoklinen Ammonsalzes der Säure (a : b : c 0,9830 : 1 : 0,6919; β 98° 16′) hervorging. (MCh. **11.** 501—25. [6/10.* 90.) Bodländer.

III



C. Stöhr, *Synthetische Pyridinbasen der β-Reihe.* Eine erneute vergleichende Unters. von aus Glycerin gewonnenem synthetischen β-Methylpyridin (**90.** II. 956) u. der aus Strychnin, resp. Brucin erhaltenen Base ergab die vollständige Identität beider. Beide stimmen überein im K., 142—143°, korr. 144—145°, im D°. 0,9751, resp. 0,9756, im Quecksilbersalze (breite, gestreifte Nadeln), im Platinsalze (F. 201 bis 202°, nach H. Fock asymmetrische Krystalle). — Auſser dem Methylpyridin entstand bei dessen Synthese aus Glycerin neben Pyridin noch *β-Äthylpyridin*, C_7H_9N (K. 162—162,5°, korr. 165°, wl. in W., fast unl. in h. W., intensiver Pyridingeruch, D°. 0,9585), welches sich mit der aus Brucin gewonnenen Base (**90.** II. 882) (D°. 0,9590) als vollständig identisch erwies. β-Äthylpyridin wird durch Permanganat fast quantitativ zu *Nicotinsäure* (F. 230—231°) oxydiert u. liefert folgende Salze: a. *Platinsalz*, $(C_7H_9N.HCl)_2PtCl_4$ (F. 208° unter Zers. u. Gasentw., rote, wasserfreie Krystalle, b. *Quecksilbersalz*, $C_7H_9N.HCl + 2HgCl_2$ (F. 131—132°, derbe Prismen), beide Salze (a u. b) weniger l. in W. als die entsprechenden Salze des β-Picolins, c. *Goldsalz* u. *Pikrat*, schön krystallisierend. (Jpr. [2.] **43.** 153—56. 14/1. [24/12. 90.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

C. Stöhr, *Über eine neue Klasse von organischen Basen.* Auſser Pyridin, β-Methylpyridin u. β-Äthylpyridin erhielt Vf. aus Glycerin u. Ammoniaksalzen Basen, welche den Basen der Pyridinreihe sehr ähnlich sind. Sie enthalten zwei Atome Stickstoff im Molekül, besitzen die Zus. $C_nH_{2n-4}N_2$ u. sind wohl als höhere Homologe des Diamins, $C_4H_4N_2$, aufzufassen. 1. Base (I.) $C_6H_8N_2$ (K. 151—151,5°, korr. 153,5—154°, D°. 1,0079, wasserklare, stark lichtbrechende Fl., in jedem Verhältnisse l. in W., leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, Geruch narkotisch, an Nicotin erinnernd). Salze: a. *Chlorhydrat*, krystallinisch, ll. in W.; b. *Goldsalz*, $C_6H_8N_2HCl + AuCl_3$, lange Nadeln aus salzsäurehaltigem W.; c. *Platinsalz*, $C_6H_8N_2.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$, Krystalle von der Farbe des Kaliumdichromates, ll. in W., liefert beim Erhitzen in wss. Lsg. sogen. modifizierte Salze unter HCl-Verlust (Anderson'sche Rk.), u. zwar ein hellgelbes Salz der Zus. $(C_6H_8N_2)_2PtCl_4$ (wl. in h. W.), u. ein goldgelbes Salz, $(C_6H_8N_2)_2HCl.PtCl_4$; d. *Quecksilbersalz*, rhomboedrische Krystalle, wl. in W.; e. *Ammoniumjodid*, mit gegen Kali für Pyridinbasen charakteristischem Verhalten. — Permanganat oxydiert die Base zu einer stickstoffhaltigen Säure (F. 250—251° unter Schwarzfärbung). — 2. Base (II.) $C_8H_{12}N_2$ (K. 174,5°, korr. 178,5°; D°. 0,9852, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, mischbar mit W., Geruch dem niederen Homologen ähnlich). Salze: a. *Platinsalz*, gelbe Nadeln, ll. in W.; b. *Goldsalz*, Krystallblättchen; c. *Quecksilbersalz*, Krystalle aus h., HCl-halt. Lsg. Hinsichtlich der Konstruktion ist noch nichts Bestimmtes zu sagen, u. können die Basen als Alkylderivv. des Stammkörpers $C_4H_4N_2$ (III.) aufgefaſst werden, der zum Pyridin in dem gleichen Verhältnisse steht, wie das Pyridin zum Bzl.:

I  oder II  III 

Der Körper (II.) ist vielleicht ein Äthylderivat der dimethylierten Base (I.) Sollten sich diese Annahmen bestätigen, so müſste den isomeren Ketinen, mit denen diese Basen sonst nicht die geringste Ähnlichkeit haben, eine andere Konstitution zugeschrieben werden. (Jpr. [2.] **43**. 156—60. 14/1. [28/12. 90.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.)
WACHTER.

G. Ciamician u. P. Silber, *Über das Hydrocotoin, einen Bestandteil der Cotorinde.* Die von JOBST u. HASSE (H. III. 383) aufgestellte Formel $C_{15}H_{14}O_4$ wurde durch eine Molekulargewichtsbestimmung bestätigt, die Verb. enthält zwei Methoxyle, eine dritte Methylgruppe kann in das freie Hydroxyl eingeführt werden. *Methylhydrocotoin*, $C_{13}H_7O(OCH_3)_3$, Krystalle aus A., F. 113°, ll. in Ä. u. h. A., nl. in W. und Alkali. Unter Vorbehalt betrachten die Vf. das Hydrocotoin als Oxydimethoxybenzophenon, $C_6H_2(OCH_3)_2(OH).CO.C_6H_5$. (Cr. **24**. 299—301. 9/2. [28/1.] Bologna. Univ.-Lab.)
WAGNER.

P. C. Plugge, *J. van de Moer's Untersuchung über Cytisin und über die Identität von Ulexin und Cytisin.* Unter dem Geschlechte Cytisus kommen schädliche u. unschädliche Arten vor. So dient z. B. der Cytisus cajan in Indien als Nahrungsmittel, während Cytisus Laburnum L. giftig ist. In letzterem, dem traubigen Goldregen, wurde von HUSEMANN u. MARMÉ das *Cytisin* entdeckt u. dasselbe dann von denselben Forschern, von CORNEVIN, RADZIWILLOWICZ, V. D. MOER in verschiedenen Arten gefunden. Zur Bereitung von Cytisin diente nach V. D. MOER am besten folgende Methode: Die gemahlenen Samen von Cytisus Laburnum wurden mit k. W. ausgezogen, die erhaltene milchige, sauer reagierende Fl. durch Frierenlassen u. Entfernen des Eises konzentriert, neutrales Bleiacetat hinzugefügt, abfiltriert u. aus dem Filtrate der Bleiüberschuſs mittels H_2S entfernt. Hierauf wurde der Schwefelwasserstoff durch Erwärmen ausgetrieben, die farblose Fl. durch Natronlauge alkalisch gemacht, mit Chlf. ausgeschüttelt u. aus der konz. Chlf.-Lsg. das freie Cytisin mittels Ä. als farblose, krystallinische M. gefällt. Das *Cytisin*, $C_{11}H_{16}N_2O$, statt nach HUSEMANN $C_{20}H_{27}N_3O$ (F. 150—151,5°, farblose, geruchlose Krystalle, bei 15° in W., A., Chlf. in jedem Verhältnisse l., unl. in PAe., CS_2, alkoholfreiem Ä.; Drehungsvermögen in wss. Lsg. $[\alpha]_D = -120°$), zeigt folgende Rkk.: 1. Eine Ferrisalzlsg. färbt das freie Alkaloid oder seine Salze rot, welche Farbe bei Wasserstoffsuperoxydzusatz (einige Tropfen) verschwindet u. beim Erwärmen (Wasserbad) in Blau übergeht. Empfindlichkeit 0,00005 g. 2. Konz. Schwefelsäure läſst Cytisin ungefärbt. 3. ERDMANN's Reagens färbt orangegelb. 4. Konz. Salpetersäure färbt beim Erwärmen orangegelb; der Rückstand wird durch alkoh. Kalilauge dunkelbraun. 5. Mit Bromwasser erst weiſses, dann bei mehr Bromwasser orangefarbiges Präzipitat, rot beim Erwärmen. 6. Mit $PtCl_4$ gelber, flockiger, später krystallinischer Nd., wl. in absol. A. u. Ä. 7. Mit Goldchlorid gelber Nd. 8. Ndd. durch Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium, Gerbsäure, Quecksilberchlorid (bei Lsg. der freien Base) etc. 9. Keine Färbung oder kein Nd. durch Jodsäure, FEHLING'sche Lsg. etc. Die einfachen Salze des Cytisins sind sehr ll in W., ll. in absol. A.; solche sind: a. Nitrat, $C_{11}H_{16}N_2O.HNO_3 + H_2O$; b. Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{16}N_2O.HCl)_2PtCl_4$; c. Golddoppelsalz, $C_{11}H_{16}N_2O.AuCl_3$. — Hinsichtlich des Nachweises des Cytisins fand V. D. MOER, daſs die saure Lsg. an PAe., Bzl., Chlf. nichts abgiebt, wohl aber eine alkal. Lsg. an

Chlf. Hinsichtlich der toxischen Eigenschaften ergiebt sich als Dosis letalis für Hunde 4 mg per kg, Katzen 3 mg per kg, Ratten 20 mg per kg, Ziegen 109 mg per kg etc. Nach RADZIWILLOWICZ, MARMÉ u. V. D. MOER bewirkt Cytisin eine vom Zentrum nach der Peripherie fortschreitende Lähmung. Als Heilmittel wird Cytisin verwendet bei paralytischer Migräne u. Melancholie, ferner als Diuretikum. Maximaldosis von Cytisinnitrat für Menschen 10 mg subkutan. — Ulexin aus Ulex europaeus u. Cytisin sind identisch, wie sich u. a. aus der Zus. u. aus der gleichen physiologischen Wirk. ergiebt. (Ar. **229**. 48—68. 26/1. [30/12. 90.] Gröningen. Pharm. Univ.-Lab.) WACHTER.

H. Davies, *Notiz über eine Verbindung des Caffeïns mit Quecksilberchlorid.* Beim Versetzen wss. Lsgg. von Caffeïn mit Sublimat entstehen krystallinische Ndd., welche in reinem W. leichter l. sind als in einem Überschusse der Merkurisalzlsg. Man wendet am besten eine gesättigte $HgCl_2$-Lsg. an, welche man auf das gleiche Volum Caffeïnlsg. in W. (bei 17° C. 1,263°/₀ ig) einwirken läfst. Die Verb., welcher die Zus. $C_8H_{10}N_4O_2$. $2HgCl_2$ zukommt, ist in A. l. u. wird durch H_2S, KJ unter Bild. der entsprechenden Hg-Salze zers. Beim schnellen Erhitzen in einem Schmelzröhrchen zers. es sich, beim allmählichen Anwärmen sublimiert ein Teil, der zurückbleibende schm. bei 244°. Die Verss. hat Vf. angestellt, um zu erfahren, ob man auf die $HgCl_2$-Fällung eine quantitative Bestimmung des Caffeïns gründen könne. 0,4 g umkrystall. Caffeïn gaben einen Nd. von 0,82 g, entsprechend 0,3737 g des Alkaloides oder 93,42°/₀ der angewandten Menge. In anderen Verss. betrug die wieder erhaltene Caffeïnmenge 92,42°/₀, 93,26°/₀ u. 92,5°/₀. (PTr. 1890. Sept.; JPCh. [5.] **23**. 119—20. 1/2.) PROSK.

J. F. Eykman, *Über das ätherische Öl der Betelblätter.* In dieser Privatmitteilung des Vfs. an VAN T'HOFF wird zu dem früher berichteten (**88**. 1390 und **90**. I. 44) wenig neues hinzugefügt. Das Chavicol fafst der Vf. als p-Oxyallylbenzol, $C_6H_4.OH.C_3H_5$ (1:4) auf; das von BERTRAM u. GILDEMEISTER (**89**. I. 787) aufgefundene Phenol ist o-Methoxychavicol gleich o-Methoxy-p-oxyallylphenol, $C_6H_3.OCH_3.OH.C_3H_5$ (1 : 2 : 4), das Eugenol ist o-Oxymethylchavicol = m-Oxy-p-methoxyallylbenzol, $C_6H_3.OH.OCH_3.C_3H_5$ (1 : 2 : 4).

Das aus den Betelblättern gewonnene Terpen hat wahrscheinlich die durch kryoskopische Untersuchung bestätigte Formel $C_{15}H_{24}$; in essigsaurer Lsg. wird es durch Brom blau gefärbt. (RPB. **9**. 291—95.) BODLÄNDER.

F. W. Semmler, *Über schwefelhaltige Öle (Asa foetida-Öl.)* (Ar. **229**. 1—31. 26/1. [Dez. 90.] Greifswald. — C. **91**. I. 149.) WACHTER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Jos. Krieger, *Systematische Einteilung der Hefepilze.* Vf. kommt zu dem Schlusse, dafs die Sporenbildung nicht geeignet zur Charakterisierung der Saccharomycesarten ist. Auch HANSEN's Arbeiten über die Einw. der Pilze auf die Kohlehydrate zeigen offenbar das Streben auf einem anderen Wege, u. zwar durch ihre physiologische Thätigkeit, die Sprofspilze in Gruppen zu ordnen. In der That giebt die chemische Einw. auf die Kohlehydrate ein wertvolles Mittel zur Bestimmung der Saccharomycesarten. Unter der Bezeichnung Saccharomyceten müssen wir unter allen Umständen die Alkoholgärungspilze verstehen, d. h. diejenigen Organismen, welche sich durch Sprossung vermehren, dabei Zucker in A. u. CO_2 zerlegen und deren Gärthätigkeit so intensiv ist, dafs sie industrielle oder physiologische Bedeutung erlangt, gleichgültig, ob sie Sporen bilden oder nicht. Die Sporenbildung ist kein Charakteristikum der Saccharomyceten. Durch lange fortgesetzte Sprofskultur unter gewissen Bedingungen kann die Fähigkeit der Sporenbildung nach u. nach verloren gehen. (Amer. Bierbr. **24**. 5—7.) SACHSSE.

G. Haberlandt, *Die Kleberschicht des Grasendosperms als Diastase ausschei-*

dendes Drüsengewebe. Nach den Unterss. des Vfs. stellt die sogen. Kleberschicht ein Diastase bildendes u. ausscheidendes Drüsengewebe dar. Die von den Kleberzellen ausgeschiedene Diastase wird von den genannten Zellen selbst gebildet. Der Beginn der Bild. u. Ausscheidung des diastatischen Enzyms ist an das Vorhandensein eines wachstumsfähigen Keimlings geknüpft. (Bierbr. **21.** 1047—49; Bied. **20.** 26—28. Januar.) Sachsse.

L. Calderon, *Ursache der Veränderung matter Goldoberflächen.* Ein Madrider Haus, welches mit Goldsachen handelt, hatte seit einiger Zeit darüber zu klagen, daſs die Oberflächen derselben rötliche oder schwärzliche Flecken bekamen. Man warf zuerst Verdacht auf die zur Verpackung dienende Watte u. das Papier und wechselte dieselben, ohne indes dadurch die unangenehme Erscheinung beseitigen zu können. Ebensowenig konnte die Ursache an den Gefäſsen selbst entdeckt werden, deren Legierung probemäſsig war, nur das eine fiel auf, daſs die Befleckung lediglich auf Gefäſsen mit matter Oberfläche u. nicht auf solchen mit polierter, glatter Oberfläche sich einstellte. Die mikr. Unters. der Watte, welche der zur Hilfe herbeigerufene Vf. vornahm, ergab in derselben kleine, rötliche Punkte, welche an die Formen gewisser Sporen erinnerten, u. diese Beobachtung führte zu der Vermutung, daſs es sich um das Auftreten von chromogenen Mikroorganismen handele, welche sich auf der rauhen Goldoberfläche entwickeln. Um diese Vermutung zu prüfen, wurde ein Teil der Gegenstände in sorgfältig sterilisierte Watte, der andere Teil in gewöhnliche Watte eingewickelt, u. in der That stellten sich auf den letzteren Gegenständen nach 14 Tagen die Flecke ein, während die sterilisierte Probe intakt geblieben war. Die genauere Unters. der Luft in den Räumen des betreffenden Handelshauses zeigte denn auch die Anwesenheit einer enormen Menge von Sporen, unter welchen Aspergillus niger u. Micrococcus cinnabareus erkannt wurde. Wie diese Invasion gerade hier zu Stande gekommen ist, bleibt freilich noch einigermaſsen fraglich. (BPar. [3.] **5.** 5—7.) Sachsse.

W. Zülzer, *Über ein Alkaloid der Tuberkelbacillen.* Der Inhalt von Agarkulturen von Tuberkelbacillen wurde mit HCl angesäuertem W. wiederholt ausgezogen, filtriert, eingedampft, wiederholt mit $PtCl_4$ gefällt, das Doppelsalz mit H_2S zers., filtriert u. zur Trockene gebracht. Das salzsaure Salz, über dessen chem. Unters. Vf. später berichten wird, zeigte charakteristische toxische Eigenschaften. (Bkl. **28.** 98. 26/1.) Proskauer.

E. Keck, *Über das Verhalten der Bakterien im Grundwasser Dorpats, nebst Beschreibung von zehn am häufigsten in demselben vorkommenden Bakterienarten.* Vf. hat einige frisch gebohrte Brunnen Dorpats untersucht u. das W. derselben sehr keimreich gefunden, woraus er (ohne eine Sterilisierung des Brunnens zu vollziehen, vgl. Fränkel **89.** I. 730) die Keimhaltigkeit des Dorpater Grundwassers folgert. Die letztere ist dadurch bedingt, daſs einmal in den Brunnen das Grundwasser in nur sehr geringer Entfernung von der Bodenoberfläche liegt u. der Boden selbst eine zu geringe filtrierende Kraft besitzt. Man solle deshalb den Brunnen immer eine gröſsere Tiefe geben u. keine Kesselbrunnen konstruieren, welche Verunreinigungen von oben her zulassen. Die zehn beschriebenen Bakterienarten sind der Bac. fluor. put., ein perlmutterglänzender Bac., Bac. coronatus, Bac. villosus, grauer Bac., grau verflüssigender Bac., Bac. fluor. liquef., citronengelber Micrococcus, Microc. candidus, kreideweiſser verflüss. Micrococcus. (Diss. Dorpat 1890.) Proskauer.

Oskar Boer, *Über die Leistungsfähigkeit mehrerer chemischer Desinfektionsmittel bei einigen für die Menschen pathogenen Bakterien.* Vf. untersuchte die entwickelungshemmende u. desinfizierende Wirk. von HCl, H_2SO_4, Natronlauge, Ammoniak, HgOCy, Auronatriumchlorid, Silbernitrat, Natriumarsenit, Malachitgrün, Methylviolett, Carbolsäure, Creolin, Lysol auf die Infektionsträger der Diphtherie, des Typhus, der Cholera, des Rotz u. Milzbrandes. Die Verss. wurden sowohl mit frisch

geimpften als auch mit 24 Stunden alten Kulturen u. mit verschiedenen Verdünnungen vorgenommen unter Berücksichtigung der Temperatur etc. (BEHRING, **91.** I. 323). Beachtenswert ist u. a., daſs die einen Bakterien bei alkalischer, die anderen bei neutraler Rk. des Nährmediums gegen die chem. Verbb. sich widerstandsfähiger erwiesen. (ZH. **9.** 479—91. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Heinrich Teuscher, *Beiträge zur Desinfektion mit Wasserdampf.* Stark überhitzter Dampf ist für die Desinfektionspraxis nicht zu empfehlen, dagegen ist eine geringe Überhitzung des Dampfes, wie sie z. B. im SCHIMMEL'schen Apparate stattfindet, einwandsfrei. Apparate, in welche der Dampf von oben einströmt, sind in ihrer Wirk. ungleich sicherer u. schneller, als andere, wo dies nicht der Fall ist; man hat bei der Konstruktion von Desinfektionsapparaten u. beim Einbringen der Objekte in dieselben darauf zu achten, daſs Luft u. Dampf ungehindert nach unten entweichen können. Durch die Vorwärmung wird die Desinfektion beschleunigt, am schnellsten vollzieht sich diese durch gespannten, strömenden Dampf. Objekte, welche mit fettigen oder öligen Substanzen in Berührung gekommen sind, bedürfen einer längeren Desinfektionszeit, als andere. Um eine wirksame Desinfektion zu erzielen, ist nicht nur eine möglichst vollkommene Austreibung der Luft aus den Objekten, sondern auch eine genügende Kondensation des Dampfes erforderlich. Letztere schreitet in den Desinfektionsobjekten in einer scharfen Linie von der Peripherie zur Mitte vorwärts. (Dies bewies Vf. durch mit Eisenvitriol u. Gerbsäurepulver imprägnierte Papierstreifen). Die zur Erzielung der Desinfektion erforderliche Temperatur findet sich nur in der Zone, wo die Kondensation bereits stattgefunden hat. Fast unvermittelt, nur wenige Centimeter von der 100° haltenden Zone entfernt, befinden sich — bei unvollständiger Desinfektion — Gebiete, welche 40 u. mehr Grade unter dem K. liegen. Zufälligkeiten, z. B. Falten im Gewebe, Herunterlaufen eines Wassertropfens können Temperaturen erzeugen, welche weit höher sind, als die der nächsten Umgebung. Es ist notwendig, den Wasserdampf längere Zeit auf gröſsere Objekte einwirken zu lassen, wenn man der vollen Desinfektion sicher sein will. In reiner, nicht wasserhaltiger, verflüssigter Carbolsäure hielten sich die vom Vf. bei seinen Verss. angewendeten Milzbrandsporen bei Brüttemperatur bis $4^1/_2$ Tage entwickelungsfähig. Salzlsgg. als Siedefl. in Desinfektionsapparaten anzuwenden, sind für die Praxis vorläufig nicht zu empfehlen. Die von einigen Forschern beobachteten Temperaturen über 100° bei Anwendung von ungespanntem Dampfe lassen sich vielleicht aus der zufälligen Anwesenheit von Salzen in den Desinfektionsobjekten erklären. (ZH. **9.** 492—527. Hyg. Inst. Jena.) PROSKAUER.

Wilhelm Kaupe, *Untersuchungen über die Lebensdauer der Cholerabacillen im menschlichen Kot.* Vf. hat die Verss., welche KARLINSKI (**90.** II. 450) u. KITASATO (**89.** I. 79) über das Verhalten der Cholerabacillen angestellt haben, wiederholt. Die vom Vf. benutzten Fäcesgemische, welche mit Cholerabacillen infiziert wurden, reagierten im Gegensatze zu den Choleramischungen KITASATO's sauer; diese Rk. erklärt wohl das im Vergleiche zu den Befunden der beiden genannten Forscher sehr schnelle, nämlich nach 24 Stunden stattgefundene Absterben der Cholerabacillen. In sterilisierten Fäkalien hielten sich die Bacillen bis zu elf Tagen lebensfähig, woraus sich ergiebt, daſs die in den nicht sterilisierten Fäces vorhandenen Saprophyten die Cholerabakterien überwuchern u. zu Grunde richten. Man kann unter Berücksichtigung aller bisher angestellten Verss. annehmen, daſs nach Ablauf von vier Tagen eine Infektionsgefahr durch Kot so gut wie ausgeschlossen ist. (ZH. **9.** 540—45. Hyg. Unters.-Stelle des X. Armeekorps Hannover.) PROSKAUER.

B. Kianovski, *Mikrobentötende Eigenschaften des Magensaftes.* Die Menge von Bakterien, welche man im Mageninhalte eine Stunde nach der Mahlzeit findet, steht in keiner Beziehung zur Acidität u. der Salzsäuremenge, hängt aber von der Menge

der durch die Nahrungsmittel zu sich genommenen Bakterien ab. Innerhalb d
Grenzen einer mittleren normalen Acidität u. bei einem mittleren Gehalte des Mag
saftes an HCl werden die Mikroorganismen getötet. Es existiert keine genaue B
ziehung zwischen der Vermehrung der gesamten Acidität, der HCl einerseits u. d
Menge der abgetöteten Bakterien andererseits. Ist die Magensäure schwach, so v
mehren sich auch die Mikroben im Magen, u. haben Verss. bei Kranken gezei
dafs, sobald ihr Magensaft eine genügende Menge freier HCl enthält, derselbe
die nämlichen Bakterien vernichtenden Eigenschaften besitzt, wie der Magensaft
sunder Menschen. Im nüchternen Zustande enthält also wahrscheinlich der Ma
saft viele Bakterien, welche während der ersten Stunden der Verdauung durch
Nahrungszufuhr an Anzahl zunehmen. Da im Magensafte vornehmlich die
mikrobentötende Eigenschaften hat, so werden Personen, welche infolge einer Kr
heit wenig von dieser Säure absondern, wahrscheinlich viel leichter einer Intoxik
per os ausgesetzt sein. Man dürfte mithin niemals lange nüchtern herumgehen,
besonders in Zeiten der Epidemie, z. B. der Cholera, ist es gefährlich, den Ma
leer zu lassen; vielmehr mufs derselbe stets eine gewisse Menge von Nährstoffen —
womöglich vorher sterilisierter — enthalten. Die Mikroorganismen nehmen wa
scheinlich an dem Verdauungsprozesse keinen Anteil. (Wr. 1890. Nr. 38. 40 u. 4
Bth. Nov. 1890; JPCh. [5.] **23.** 117—19. 1/2.) PROSKAUER.

Giulio Tolomei, *Einwirkung der Elektrizität auf die Essiggärung.* Verf.
über den gärenden Fll. in geringer oder etwas gröfserer Entfernung über der Ob
fläche zwischen zwei Leitungsdrähten Funken aus einem RUHMKORFF'schen App
überspringen. Die Entwickelung des Mykoderma aceti schien durch schwache el
trische Effluvien weder gehindert, noch begünstigt zu werden, bei stärkeren E
ladungen wird die Entwickelung zum Stillstande gebracht. Die Fl. ist aber d
nicht sterilisiert, sondern die Essiggärung geht nach Aufhören der elektrisch
Wirkung weiter, obwohl gegen vorher in vermindertem Grade. (Or. **12.** 401—
Dezember.) SACHS.

Physiologische Chemie.

Albert Hammerschlag, *Über eine neue Methode zur Bestimmung des sp
fischen Gewichtes des Blutes.* Die Methode gestattet, mit einem Tropfen Blut die
desselben zu ermitteln, und beruht auf dem schon von LLOYD JONES angewan
Prinzip, dafs eine in einer Fl. schwimmend erhaltene andere Fl. die gleiche D. w
erstere besitzen mufs. Man läfst einen Tropfen Blut in eine Mischung von Chlf. u. B
fallen. Sinkt das Blut zu Boden, ist es also schwerer wie die Mischung, so wird
lange Chlf. zugesetzt, bis ersteres in die Höhe steigt. Im anderen Falle, wo
der Tropfen auf der Oberfläche von Anfang an verbleibt, wird die Mischung so la
mit Bzl. versetzt, bis das Blut weder in die Höhe steigt, noch zu Boden sinkt, s
dern eben in der Fl. schwebt. Man bestimmt darauf D. der Flüssigkeitsmisch

Nach diesem Verfahren fielen die Zahlen etwas niedriger aus, als die wirkl
Werte, jedoch ist der relative Fehler ziemlich gering und beträgt im Maximum
Einheit der dritten Dezimale. Für gesunde männliche Personen im Alter von 2
40 Jahren (33 Personen) ergab sich eine mittlere D. des Blutes von 1,061, im Maxi
1,063, im Minimum 1,056; am häufigsten fanden sich Zahlen zwischen 1,060 u. 1,
Bei Frauenblut betrug die D. 1,054—1,058. Nach Aufnahme von Fl. konnte
14 Verss. eine Verminderung von D. nachgewiesen werden, u. zwar schon nach A
nahme von 506 ccm. Diese Abnahme, welche meistens ca. 1/2 Std. nach der Flüs
keitsaufnahme eintrat, verschwindet sehr rasch wieder. Umgekehrt liefs sich n
dem Schwitzen eine Erhöhung von D. in 5 Verss. erkennen, welche bald wieder

nahm. Der gesunde Organismus verfügt also über Regulationsvorrichtungen, durch die die Konzentration des Blutes auf einer konstanten Höhe erhalten wird. Während des Tages zeigt die D. des Blutes unter normalen Verhältnissen nur geringe Schwankungen, meist eine Erniedrigung nach dem Essen u. ein Wiederansteigen im Laufe des Nachmittags. Auch während gröfserer Zeiträume ändert sie sich wenig. (Prag. Med. W.; PCH. **32.** 76—77. 5/1.) PROSKAUER.

Arthur Heffter, *Lecithin in der Leber.* Der Lecithingehalt der Leber steht in einem bestimmten Verhältnis zur M. des Lebergewebes. Durch veränderte Ernährung wird er beim Kaninchen wenigstens nicht beeinflufst. Durch Hunger findet eine Verminderung statt. Unter dem Einflusse der Phosphorvergiftung tritt eine deutliche Verminderung, durchschnittlich um nahe 50%, des Lecithingehaltes ein, die um so bedeutender ist, je stärker der Fettgehalt der Leber ist. Es ist unwahrscheinlich, dafs bei dem unter der Phosphorwirkung stattfindenden fettigen Zerfall der Eiweifskörper Lecithin als Zwischenprod. auftritt, man mufs vielmehr annehmen, dafs der in der Zelle vorhandene Lecithinvorrat bei der Störung der chemischen Prozesse unter Fettbildung selbst zu Grunde geht. (Inaugur.-Diss. Leipzig 1890. 1—15.) SACHSSE.

Franz Lafar, *Beiträge zur Kenntnis des Kochenillekarmins.* Der vom Vf. untersuchte, als Karminnakarat bezeichnete Farbstoff, ein feines, lockeres Pulver von sattem Ton u. lebhaftem Feuer, war in Ammoniak vollständig l. u. zeigte eine Zus., welche mit der von LIEBERMANN für Kochenillekarmin gefundenen ziemlich übereinstimmt:

	LIEBERMANN	Vf.
Wasser	17%	15,50%
Asche	7 „	6,87 „
Stickstoffhaltige Substanz . .	20 „	23,26 „
Farbstoff (a. d. Differenz) . .	56 „	54,37 „.

Die Asche enthielt: 0,35 CuO; 0,14 SnO_2; 40,48 Al_2O_3; Spuren Fe_2O_3; 44,20 CaO; 0,61 MgO; 5,40 Na_2O; 3,20 K_2O; 2,71 P_2O_5; 0,60 SiO_2; 2,31% CO_2 (Diff.). — Rechnet man MgO auf CaO um u. nimmt man das Molekulargewicht von Al_2O_3 = 102,8 u. das des CaO = 56,0 an, so ergiebt sich das Verhältnis $Al_2O_3 : (CaO + MgO) = 1 : 2,044 = 1 : 2$. Hierdurch wird die von LIEBERMANN gefundene Thatsache bestätigt, dafs, wie im Türkischrotfarblack, so auch im Kochenillekarmin auf je 1 Mol. Thonerde 2 Mol. Kalk, resp. Magnesia vorhanden sind, was mit den veröffentlichten Vorschriften für die Darst. des Karmins nicht übereinstimmt. (Jpr. [2.] **43.** 130 bis 133. 14/1. [Dez. 1890.] München.) WACHTER.

Ivo Novi, *Einflufs des Chlornatriums auf die chemische Zusammensetzung des Gehirns.* In einer Arbeit über die Änderung der Zus. des Speichels durch Modifikation der Blutmischung hat Vf. die Bemerkung gemacht, dafs, wenn die Menge des im Blute enthaltenen Chlornatriums das Doppelte des Normalen erreicht, Erscheinungen allgemeiner Erregbarkeit, Krämphe, Tetanus der Atemmuskeln auftreten, welche auch von anderen Forschern bereits beschrieben sind. In einer zweiten Arbeit hat dann Verf. auch den Ort bestimmt, wo die reizende Wirkung des NaCl sich entfaltet, indem er nachwies, dafs, sobald durch Injektion von 10% Kochsalzlsgg. in die V. jugularis das Blut konzentriert worden war, die Hirnrinde ungefähr 6% W. verlor, und somit dieser Wasserverlust als Ursache der erhöhten Erregbarkeit der Rinde angesehen werden mufs. Es war notwendig, die Thatsache auf eine gröfsere Reihe von Verss. zu stützen, zu welchem Zwecke Vf. die NaCl-Lsg. direkt auf die Blutbahn des Gehirns einwirken liefs durch Injektion derselben in den peripheren Carotisstumpf. Aus diesen Verss. ergab sich folgendes: 1. Die Injektion einer 10%ig. NaCl-Lsg. entziehen der Gehirnsubstanz im ganzen u. speziell der Hirnrinde

W. Diese Entziehung von W. findet ziemlich rasch statt, denn um sie zu erzielen, genügt eine Injektion. Auf diese Weise herbeigeführt, erreicht der Wasserverlust nicht 1,25°/₀ des normaler Weise im Gehirn enthaltenen W. u. wird immer undeutlicher, je mehr das ein einziges Mal in die Carotis eingeführte Salz zunimmt. Die Dosis der Lsg., welche notwendig ist, um eine wasserentziehende Wirkung zu entfalten, schwankt zwischen 2—5 ccm pro Kilogramm Tier. Von 4 ccm W. an ist der Verlust immer unbedeutender und schliefslich bei grofsen Gaben unmerklich. Die mit diesem Wasserverluste einhergehenden Erscheinungen treten erst dann auf, wenn wenigstens 2 ccm der Lsg. auf 1 kg Tier auf einmal injiziert worden sind. Wenn aber statt einer Injektion mehrere gemacht werden in ziemlich langen Intervallen, so zwar, dafs sich zuerst vollständig die von einer Injektion herbeigeführten Phänomene abgewickelt haben, so bemerkt man, dafs der Wasserverlust gerade proportioniert ist mit der Zahl der Injektionen. Unter diesen Bedingungen kann der Wasserverlust 5°/₀ der gesamten Hirnrinde erreichen.

2. Unter den angeführten Bedingungen erreicht man leichter als einen Wasserverlust eine chemische Wechselwirkung zwischen dem Na des NaCl u. dem K. des Nervengewebes. In der Zus. des letzteren nimmt nämlich der Prozentgehalt an Na zu und der des K ab, und infolge dessen erhält sich die Summe von K u. Na fast konstant. Diese Unveränderlichkeit ist noch augenscheinlicher, wenn man die Unters. nicht auf die graue M. beschränkt, sondern auf die ganze Gehirnsubstanz ausdehnt. In der grauen Substanz schwankt auch normaler Weise die Gesamtmenge von K u. Na innerhalb weiter Grenzen und zwar zwischen 0,52—0,64°/₀, und innerhalb derselben Grenzen bewegt sich die Summe auch in den Fällen von NaCl-Einspritzungen, während in der Gesamtmasse der Hirnhemisphären die Schwankung unbeträchtlich ist, denn sie liegt zwischen 0,482 u. 0,4852°/₀. Die Ursache davon liegt in der gröfseren Energie des Stoffwechsels der Corticalis als der Gesamtmasse, welche an zelligen Elementen viel ärmer ist. In der Gesamtmasse der Hemisphären wächst das Na vom Normalen 0,09°/₀ bis 0,32 und das K nimmt von 0,39 bis 0,25°/₀ ab, u. so bleibt die Summe beider Metalle K + Na = 0,48°/₀. In der grauen Substanz gelangt man von den Normalzahlen 0,0313 für das Na und 0,062 für K zu 0,17 für Na und 0,47 für K.

3. Die Prozentmenge Chlor, welche im Gehirn enthalten ist, nimmt durch diese Injektionen zu, aber nur soviel, als die Zunahme an Na betrifft, zu dessen Sättigung eine gröfsere Menge Cl notwendig ist, als zum gleichen Gewicht K. Diese Zunahme steht im geraden Verhältnis zu der des Na und erreicht das Doppelte des Normalen.

4. Die Injektionen von NaCl, zu wiederholten Malen durch die Carotiden auf die Blutbahn des Gehirns geübt, reichen aus, das venöse Blut hellrot zu färben und das Muskelgewebe mehrere Stunden nach dem Tode des Tieres und seines Nervensystemes reizbar und kontraktil zu erhalten. (PAr. **48**. 320—35. 28/1. Bologna. Labor. Albertoni.) SACHSSE.

C. A. Ewald und **G. Gumlich**, *Über die Bildung von Pepton im menschlichen Magen und Stoffwechselprodukte mit Kraftbier.* Da die Peptone ihres Geschmackes halber von Patienten verweigert werden, hat man die Vorstufe der Peptone, die Propeptone oder Hemialbumosen, zu Ernährungszwecken verwendet. Verss. haben ergeben, dafs nach Eiweifskost im menschlichen Magen Pepton nur in geringer Menge vorkommt, dagegen vielmehr Albumosen. Entweder wird das Pepton überhaupt nur in geringer Menge produziert, oder aber das produzierte Pepton verläfst den Magen schneller, als die Albumosen, d. h. es wird schneller resorbiert. Hieraus folgt, dafs ein Nährpräparat, welches in der Hauptsache aus Albumosen besteht u. nur wenig oder kein Pepton enthält, durchaus nicht wertlos ist, wenn es nur so zubereitet ist, dafs es dem Geschmacke des Patienten nicht widersteht. Ein solches Präparat ist ein Kraftbier, welches 0,61°/₀ N oder pro Flasche von 250 ccm Inhalt 1,12 g N ent-

hält, welche Menge 9,53 g Eiweiſs oder 43,0 g Fleisch entspricht. Magenkranke nahmen gern u. vertrugen auch dieses Bier. Es findet beim Genusse des Kraftbieres ein nicht unbedeutender N-Ansatz statt, während vor u. nach dem Genusse ein N-Verlust konstatiert werden konnte. Bei Berechnung der in beiden Fällen genommenen Nahrung auf Calorien ergaben sich im ersten Fall während der Periode des N-Gleichgewichtes 1202,5 Cal. pro Tag mit 8,79 g N-Umsatz oder pro Kilogramm und Tag 22,6 Cal. u. 0,16 g N-Umsatz. In der Periode des N-Ansatzes dagegen erhielt der Patient 1363 Cal. pro Tag mit 10,8 g N-Umsatz, also pro Kilogramm u. Tag 25,7 Cal. und 0,2 g N-Umsatz. In einem zweiten Falle erhielt ein Patient in der zweiten Periode mit einem N-Verluste von 0,392 g N pro Tag ca. 995 Cal. in der Nahrung und hatte einen Eiweiſsumsatz von 8,61 g N, pro Tag und Kilogramm = 17,7 Cal. und 0,15 g N-Umsatz. — In der dritten Periode mit einem N-Ansatz von 0,988 g pro Tag hatte derselbe 1116 Cal. und einen Eiweiſsumsatz von 10,79 g pro die, d. i. pro Tag u. Kilogramm 20,1 Cal. u. 0,19 g N-Umsatz. (Bkl. **27**. Nr. 44; Cm. **29**. 78—79. 31/1.) PROSKAUER.

Immanuel Munk u. **A. Rosenstein**, *Die Resorption im Darme.* Die Unters. wurde an einer Lymph(chylus)-fistel bei einem Menschen angestellt. Die Lymphe strömte aus einem unmittelbar unter der Epidermis gelegenen varicös erweiterten, rupturierten Lymphgefäſse tropfenweise ab. Einmal glückte es den Vff., reinste Hungerlymphe nach 20stündiger Nahrungsenthaltung zu gewinnen, deren Unters. ausgeführt wurde. Wurde dem Patienten fetthaltige Nahrung gegeben, so änderte sich nach wenigen Stunden das Aussehen der ausflieſsenden Lymphe, die bald wie Vollmilch aussah. Die mikr. Unters. lehrte, daſs das Fett, denn um solches handelte es sich, vorwiegend in feinster Staubform vorhanden war. Die Unters. zeigte, daſs die schon in den ersten 13 Stunden nach Fettgenuſs ausgeflossene chylöse Lymphe günstigen Falls 60—66% des verabreichten Fettes entführte. Es muſste demnach höchst wahrscheinlich sein, daſs, wenn überhaupt, nur ein kleiner Bruchteil des Chylus ins Blut, die bei weitem überwiegende Menge mit der Lymphe durch die Fistel nach auſsen gelangte. Da somit fast der gesamte Darmchylus durch die enorm erweiterten Saugadern des linken Oberschenkels nach auſsen floſs, war die beim Menschen bisher noch nicht beschriebene Gelegenheit geboten, durch die chem. Analyse der in den einzelnen Stunden nach Genuſs bestimmter Nahrungsstoffe ausgeflossenen Lymphmengen den zeitlichen Ablauf der Resorption im Darmkanal quantitativ zu verfolgen. Es schien von Interesse, den Ablauf der Resorption an zwei verschiedenen Fetten, einem flüssigen, also leicht resorbierbaren, und einem hochschmelzenden und daher etwas schlechter ausnutzbaren talgigen Fett festzustellen. Als solche wurde Olivenöl mit einem Zusatz von 6,4% freier Ölsäure (sog. Lipanin) und Hammeltalg benutzt. Alle Beobachtungen zeigten die gemeinsame Erscheinung, daſs der Fettübertritt aus dem Darm in den Chylus zwischen der 5. und 8. Stunde, u. zwar für flüssige Fette in der 5. u. 6., für feste talgartige Fette in der 7. und 8. Stunde seinen Höhepunkt erreicht, von dem aus weiterhin ein verhältnismäſsig schneller Abfall erfolgt, so daſs in der 11.—13. Stunde der Chylusfettstrom ausnahmslos auf einen niedrigen Wert eingestellt ist.

Feste Fettsäuren werden im Darme nicht nur fast ebensogut wie Neutralfette resorbiert, sondern auch synthetisch zu Neutralfetten umgebildet. Der vorliegende Fall von chylöser Lymphfistel schien geeignet, einmal die Thatsache zu erhärten u. sodann den zeitlichen Ablauf der Resorption und Synthese quantitativ festzustellen. Der Patient erhielt Erucasäure, welche in Form ihres Triglycerids, des Erucins, wiedererhalten wurde. Damit war mit aller Sicherheit der Nachweis erbracht, daſs in den Darm eingeführte Erucasäure zwar als solche resorbiert wird, aber schon in den ersten Resorptionsbahnen, vermutlich in den resorbierenden Elementen, den Zellenepithelien, synthetisch zu dem entsprechenden Neutralfette umgebildet wird. Von den

17 g eingeführter Erucasäure sind rund 37% im Chylus der ersten $13^1/_2$ Stund wiedererschienen. Da nun mit der 14. Stunde die Resorption und Synthese nicht abgeschlossen ist, so kann man wohl 45% als resorbiert und synthetisch gebildet ansehen.

Mit Rücksicht auf den hohen F. u. auf die schwere Spaltbarkeit schien es besonderem Interesse, auch zu prüfen, ob u. wieviel Walrat zur Resorption Am schärfsten war offenbar die Resorbierbarkeit des Walrats bewiesen, wenn Nachweis gelang, dafs bei dem Patienten mit der Lymphfistel nach Genufs von Walrat bei sonst fettfreier Nahrung die Lymphe chylös wird u. zwar ihr milchiges sehen in den ersten Stunden zunimmt, um nach erreichtem Höhepunkt wieder sam bis zur vollständigen Durchsichtigkeit zurückzukehren. Von dem aufgenommenen Walrat liefs sich eine Resorption von rund 15% nachweisen, die chylöse Lymphe enthielt das Fett überwiegend in Form feinsten Staubes, dasselbe war indes mehr Walrat, sondern bestand wesentlich aus Palmitin. Damit war bewiesen, der zur Resorption gelangte Anteil von Walrat, etwa 15%, im Darme in Palmitinsäure und Cetylalkohol gespalten, erstere resorbiert, mit Glycerin synthetisch zu Palmitin umgebildet u. als solches in die Darmlymphe übergetreten ist. Nach dem Befunde war es von Bedeutung, nachzusehen, ob denn das Pankreas im stande den Walrat zu spalten. Letzterer soll nach den Angaben der Lehrbücher nur Kochen mit alkoh. Kali gespalten werden. Vff. fanden indes, dafs durch wss. Kalilauge innerhalb 2 Stunden schon 16% vom Walrat und nach 6stündigem Kochen fast 30% gespalten wurden. Auch das Pankreasferment vermag unter geeigneten Bedingungen aufserhalb des Körpers Walrat zu zerlegen, nur dafs in gleichen Zeit nur $^1/_4$—$^1/_8$ soviel vom Walrat gespalten wird als von möglichst neutralem Öle.

Nachdem so die teilweise Spaltung durch wss. Kali wie durch Pankreasferment festgestellt war, wurde die Ausnutzung des als solchen verabreichten Walrats einem Hunde geprüft. Es zeigte sich eine Ausnutzung bis zu 69%. (VAr. 230—79. 3/2.) SACHS...

Medizinische Chemie.

Erich Richter, *Studien über die pilztötende Wirkung des frischen Harns.* LEHMANN's Veranlassung hat Vf. diese Arbeiten ausgeführt und berichtet nun darüber ausführlich (vgl. LEHMANN, **90.** II. 65). Die Resultate waren folgende: frische Harn vermag in energischer Weise Milzbrand- und Cholerabacillen, weniger sicher Typhusbacillen zu vernichten. Die Wirkung ist in erster Linie auf das Kaliumphosphat zu beziehen, das in Konzentrationen, wie es im Harn vorkommt, auch in reinen wss. Lsgg. kräftig pilztötend wirkt. Nach vorsichtigem Neutralisieren mit Alkalien wirkt der Harn kaum noch pilztötend. Durch einstündiges Kochen gehen im Harne die sauren Phosphate in neutrale Ammoniumkaliumphosphate über, womit eine sehr bedeutende Abnahme der pilztötenden Wirkung des Harns Hand in Hand geht. Dafs aber auch neben den sauren Phosphaten noch pilztötende Substanzen im Harn vorhanden sind, resp. durch Kochen entstehen, geht daraus hervor, dafs der auf sein halbes Volum konzentrierte Harn, obwohl er keine sauren Phosphate mehr enthält, kräftig pilztötend wirkt. Ob hier die Chloride, die konz. neutralen Phosphate oder sonstige Bestandteile wirksam sind, ist nicht untersucht. Der CO_2-Gehalt scheint bei der pilztötenden Wirkung nicht beteiligt zu sein, derselbe ist nie sehr hoch, schwankt bedeutend, und CO_2-freie Lsgg. von Monokaliumphosphat wirken wie der Harn. (ZH. **12.** 61—82. Januar. Würzburg. Hyg. Inst.) PROSK...

R. Koch, *Mitteilungen über ein Heilmittel gegen Tuberkulose.* Nachdem Vf. seinem Vortrage auf dem intern. Med. Kongrefs zu Berlin, sowie in der DMW. (18...

Nr. 46a) über die diagnostische u. therapeutische Wirkung seines Heilmittels gegen Tuberkulose Mitteilungen gemacht hatte, wird in der vorliegenden Abhandlung zunächst der Weg angegeben, auf welchem Vf. zur Entdeckung des Mittels gekommen ist u. alsdann die Darst. desselben beschrieben. Über letztere soll, da sie das chemische Gebiet berührt, hier referiert werden. Nach den an Tierverss. angestellten Beobachtungen des Vfs. mufste das, was auf den tuberkulösen Prozefs heilend wirkt, eine in den Tuberkelbacillen vorhandene l. Substanz sein, welche von den die Bacillen umspülenden Fll. des Körpers gewissermafsen ausgelaugt und ziemlich schnell in den Säftestrom übergeführt wird, während eine zweite eitererregende Substanz anscheinend in den Tuberkelbacillen zurückbleibt oder doch nur langsam in Lsg. geht. Nach verschiedenen vergeblichen Verss. gelang es, mit Hilfe einer 40—50%igen Glycerinlsg. die wirksame Substanz aus den Tuberkelbacillen zu erhalten. So gewonnene Fll. waren es, mit denen Vf. seine weiteren Verss. an Tieren u. schliefslich am Menschen gemacht hat, u. welche zur Wiederholung der Verss. an andere Ärzte abgegeben worden waren. Das Mittel, mit dem das neue Heilverfahren gegen Tuberkulose ausgeübt wird, ist also ein Glycerinextrakt aus den Reinkulturen der Tuberkelbacillen. In das einfache Extrakt gehen aus den Tuberkelbacillen neben der wirksamen Substanz auch alle übrigen in 50%igem Glycerin l. Stoffe über, u. deswegen finden sich darin eine gewisse Menge von Mineralsalzen, färbende Substanz u. andere Extraktivstoffe unbekannter Natur. Einige dieser Stoffe lassen sich ziemlich leicht daraus entfernen, da die wirksame Substanz in absolutem A. unl. ist u. daher mit A. mit noch anderen Extraktivstoffen ausgefällt werden kann. Auch die Farbstoffe lassen sich beseitigen, so dafs es möglich ist, aus dem Extrakt eine farblose trockne Substanz zu erhalten, welche das wirksame Prinzip in viel konz. Form enthält, als die ursprüngliche Glycerinlsg. Für die Anwendung in der Praxis bietet diese Reinigung des Glycerinextraktes indessen keinen Vorteil, weil die so entfernten Stoffe für den menschlichen Organismus indifferent sind, u. also der Reinigungsprozefs das Mittel nur verteuern würde. Vermutlich gehört die wirksame Substanz zu den Derivaten der Eiweifskörper oder scheint diesen nahe zu stehen, gehört aber nicht zur Gruppe der Toxalbumine (Brieger u. Fraenkel, **90.** I. 807; II. 102), da sie hohe Temperaturen verträgt und im Dialysator leicht u. schnell durch die Membran geht. Das im Extrakt vorhandene Quantum ist allem Anscheine nach ein sehr geringes; Vf. schätzt es auf Bruchteile eines Prozentes. Es tritt also hier ein Stoff auf tuberkulös erkrankte Organismen in Wirkung, die weit über das hinausgeht, was uns von den am stärksten wirkenden Arzneistoffen bekannt ist. Vf. giebt schliefslich eine Erklärung über die mutmafsliche Wirkungsweise der Substanz ab. (DMW. 1891. 101—2. 15/1. Berlin. Hyg. Inst.) Proskauer.

C. A. Socin, *In welcher Form wird das Eisen resorbiert.* Während es schon lange bekannt ist, dafs subkutan oder intravenös injiziertes Eisen durch Harn und Fäces bald wieder ausgeschieden wird, für die Ökonomie des Körpers also wertlos ist, herrschte bis vor kurzem noch über die Resorbierbarkeit und die Assimilationsfähigkeit der innerlich gereichten Eisenpräparate grofse Uneinigkeit, namentlich sind noch keine Verss. über die Resorption der in unserer gewöhnlichen Nahrung enthaltenen albumin- und nucleïnartigen Eisenverbb. gemacht. Um diese Lücke auszufüllen, wurde die vorliegende Arbeit unternommen, deren Zweck ist, am Verhalten des von Bunge beschriebenen Eisennucleïns des Eidotters im Körper einiges Licht auf die Resorbierbarkeit organischer Eisenpräparate und des Eisens überhaupt zu werfen. Auf den ersten Blick scheint es, als ob die Frage nach der Resorbierbarkeit des Eisennucleïns oder Hämatogens höchst einfach zu lösen ist durch Eingeben bekannter Quantitäten des Stoffes und durch Bestimmung der durch Harn und Fäces ausgeschiedenen Eisenmengen. Indes wurden auf diesem Wege klare Resultate nicht erreicht. Die eingegebenen Eisenmengen sind beim Verbrauche auch vieler Eidotter

immer noch so gering, die unvermeidlichen Versuchsfehler so bedeutend, dafs die Hoffnung, klare Resultate zu erhalten, getäuscht wird. Als Resultate, welche sich aus seiner Unters. ergeben, hebt Vf. folgende hervor: 1. Die organischen Eisenverbb. des Eidotters sind resorbierbar. 2. Filtrierter Harn enthält bei gewöhnlicher Nahrung keine quantitativ bestimmbaren Eisenmengen. 3. Serumeiweifs, aus hämoglobinfreiem Serum dargestellt, ist eisenfrei. 4. Eine künstliche Nahrung zu bereiten, in welcher alle zum Leben notwendigen Stoffe vertreten sind, ist zur Stunde noch nicht möglich. 5. Durch einfaches Vergleichen der Eisenmengen in den Einnahmen und den Ausgaben läfst sich die Frage nach der Resorbierbarkeit der Eisenverbb. nicht entscheiden. (Z. **15**. 93—139. 10/1. [28/10. 90.] Basel. Lab. Bunge.) Sachser.

Felix Hirschfeld, *Stoffwechseluntersuchungen bei Lungentuberkulose nach Anwendung des Koch'schen Mittels.* Die Beobachtungen ergaben, dafs eine Stickstoffausscheidung im Urin nicht nachweisbar war, sobald bei Tuberkulösen auf die Einspritzung keine Erhöhung der Temperatur eintrat. Wurde jedoch eine fieberhafte Reaktion beobachtet, so übertraf die N-Ausfuhr die Einfuhr. Der ausgeschiedene N scheint von einer Zerstörung des Organeiweifses herzurühren. Diese wird auch bei reichlicher Ernährung durch Einspritzung mit dem Koch'schen Mittel hervorgerufen. Der Wert ist jedoch nicht bedeutend; wo ein wesentlich gröfserer Eiweifszerfall gefunden wird, so darf man denselben meist auf unzureichende Ernährung beziehen. Eben dieser letztere Umstand ist auch der Grund gröfserer Gewichtsverluste. Eine bedeutende Änderung in der Tagesausscheidung der Phosphate u. Chloride im Urin, sowie eine deutlich ausgesprochene Vermehrung einzelner, unter physiologischen Verhältnissen in geringer Menge vorkommender Harnbestandteile wurde nicht gefunden. Ebensowenig trat bei zwei phthisischen Diabetikern eine Änderung in der Zucker- oder Acetonausscheidung auf. (Bkl. **28**. 29—31. 12/1. Berlin. Städt. Krankenhaus Moabit.) Proskauer.

A. Loewy, *Die Wirkung der Koch'schen Flüssigkeit auf den Stoffwechsel des Menschen.* Der Eiweifszerfall, gemessen an der N-Ausscheidung im Harn, wird nach einer Injektion, die kein Fieber erzeugt, nicht verändert, ebenso bleibt auch unter derselben Bedingung der Fettverbrauch unbeeinflufst. Mithin läfst die Einspritzung bei fieberlosem Verlauf den Stoffwechsel vollständig unbeeinflufst. Ruft sie Fieber hervor, so wirkt sie auf den Fettverbrauch durch die Erhöhung der Körpertemperatur an sich in keiner erkennbaren Weise; nur infolge des schnellen Ansteigens der Körpertemperatur sich einstellende Muskelkontraktionen vermögen, wie jede Muskelthätigkeit, den Fettverbrauch zu steigern. Bei angemessener Ernährung ist auch der Eiweifszerfall beim Eintreten des Fiebers ein nur unbedeutend erhöhter. Diese sich auf das eingetretene Fieber beziehenden bemerkenswerten Resultate gelten nicht etwa allein für den durch die Einspritzung hervorgebrachten fieberhaften Zustand, sondern in ähnlicher Weise, wenn auch nicht ganz so deutlich ausgeprägt, auch für die akuten und subakuten fieberhaften Krankheiten. (Bkl. **28**. 93—95. 26/1. Berlin. Städt. Krankenhaus Moabit.) Proskauer.

Willy Pohl, *Pyoktanin als Antiseptikum.* Vf. bespricht, meist sich auf die Verss. anderer Autoren stützend, die Diffusionsfähigkeit, schmerzstillende Wirkung, Ungiftigkeit u. keimtötende Wirkung des Pyoktanins u. wendet sich dann zur Anwendung der Farbstoffe in der chirurgischen Praxis. (Diss. Kiel 1890.) Prosk.

Franz Pfaff, *Über die giftigen Bestandteile des Timbos, eines brasilianischen Fischgiftes.* Mit dem Namen Timbó bezeichnen die Eingeborenen in Brasilien jetzt mehr oder weniger alle diejenigen Pflanzen, mit denen man Fische betäuben kann. Solche sind: Serjania cuspidata St.'H., Serjania lethalis, *Paullinia pinnata* (Martius) unter den Sapindaceen, Physallis heterophylla u. *Tephrosia toxicaria* unter den Leguminosen. Letztere Leguminose, nach brasilianischen Botanikern das wirkliche

Timbó, wurde vom Vf. am Rio Negro gesammelt. Sie ist eine Schlingpflanze (Liane), wächst meist auf morastigem Boden, besitzt stark entwickeltes Wurzelsystem, graubraune Wurzelrinde u. gleich über der Wurzel verzweigte Äste. Äste u. Wurzelstücke sind sehr saftreich (trübe, milchige Fl.). Zum Fischfang werden gewöhnlich nur die Wurzeln mit W. zerdrückt, der Brei in möglichst ruhig stehende Gewässer gegossen u. die betäubten Fische mit einem Handnetze oder mit der Hand gefangen. Zubereitet, haben dieselben keinen Nachgeschmack. Zur Gewinnung des *Rohtimboins* wurde die gepulverte Wurzel mit A. ausgezogen, die Auszüge mit Bleiessig, die alkalischen Filtrate mit Na_2SO_4 gefällt, die Lsg. vorsichtig mit H_2SO_4 neutralisiert u. auf ein kleines Volum abdestilliert. Das ausgeschiedene halbharte, bräunliche Prod. wird mit W. gewaschen u. mit Ä. aufgenommen. Die schwarze, äther. Lsg. wird nun mit wss. Na_2CO_3, dann verd. NaOH geschüttelt, dann mit W. bis zur neutralen Rk. gewaschen, der Ä. abdestilliert u. der Rückstand, „das Rohtimboin" über H_2SO_4 getrocknet. Zur Reinigung wurde das Rohtimboin in k. A. oder Ä. gelöst, die Lsg. abgedampft, der Rückstand in Bzl. oder Chlf. gelöst u. partiell mit PAe. gefällt. Das *Timboin*, $C_{27}H_{26}O_8$ (F. ca. 83°, weiſse Flocken, resp. harte, sandige, krystallin. Körner, ll. in Ä., A., Bzl., Eg., CS_2, sehr ll. in Chlf., swl. in PAe., fast unl. in W.), ist ein Nervengift u. gehört als neutraler, indifferenter, stickstofffreier Körper zu den Toxinen. Auſser dem Timboin fand Vf. im Timbó einen zweiten, in A. sehr wl. Körper, das *Anhydrotimboin*, $C_{27}H_{24}O_7$ (F. ca. 213°, hellgelbe Nadeln, unl. in W., sehr wl. in k. A., Ä., PAe., Bzl., wl. in Chlf., CS_2), in welchen das Timboin durch Einw. von Schwefelsäure oder Salzsäure (Erhitzen) übergeht. — Als dritter Bestandteil des Timbós erwies sich ein in PAe. l. hellgelbes Öl von der Zus. $C_{10}H_{18}O$. Letztere Verb., von campherähnlicher Zus., wirkt stark toxisch, wird mit dem Namen *Timbol* bezeichnet u. findet sich vorzüglich in den Ästen und im Stamme. (Ar. **229**. 31—48. 26/1. [12/12. 90.] Straſsburg i./E. Pharmakol. Lab.)

WACHTER.

A. Pöhl, *Spermin, ein neues Stimulans*. Vf. giebt eine kritische Zusammenstellung über die bisher vorliegenden therapeutischen Erfahrungen, welche man mit dem Spermin gemacht hat. Nach LADENBURG u. ABEL (**88**. 465) ist das Spermin identisch mit Äthylenimin; die Sperminkrystalle haben die Zus. $(C_2H_4NH)_4Ca(PO_4)_2$, u. nicht, wie SCHREINER (**78**. 728) angiebt, $(C_2H_5N)_2HPO_4$ (vgl. auch SIEBER, **90**. I. 584 u. KOBERT, **90**. I. 94). Vf. stellt das Spermin aus den Testikeln u. Prostatadrüsen von jungen, gesunden, eben geschlachteten Ochsen her oder aus den Testikeln junger Hengste. Die Testikeln werden zu einer feinen Emulsion zerrieben und mit angesäuertem W. extrahiert. Hierauf werden die Eiweiſskörper aus der Fl. ausgeschieden, und das in gel. Zustande befindliche Spermin wird von den übrigen l. Körpern getrennt, u. zwar als in Säuren unl., phosphorwolframsaures Salz. Der Nd. wird mit Baryt zerlegt und das freigewordene Spermin mit absolutem A. extrahiert. Zum Zweck der endgültigen Reinigung wendet man noch Entfärbung mit Tierkohle und Fällung als unl. Sperminphosphat an, welches hierauf von neuem durch Baryt zerlegt werden muſs. Die reine Base wird mit HCl neutralisiert und der Krystallisation unterworfen, wobei man der wss. Lsg. A. zusetzt. Die Eigenschaften des Spermins sind folgende: es ist eine farb- u. geruchlose, sirupöse Fl. von stark alk. Rk., welche sich beim Trocknen im Exsikkator zu einer festeren Masse verdickt und mit Säuren gut krystallisierende Salze liefert. Die Rkk., welche das so isolierte Spermin liefert, stimmen mit den von LADENBURG u. ABEL (l. c.) angeführten überein u. beweisen, daſs dasselbe Äthylenimin ist. (Vgl. dagegen S. 444.) Zu medizin. Zwecken findet ausschlieſslich das in W. ll. Chlorhydrat Verwendung. Vf. führt die mit der von ihm dargestellten Substanz ausgeführten Heilverss. von TARCHANOW, ROSCHTSCHININ, SHICHAREW und HÜBBENET an. — Das Spermin ist in Anbetracht des Umstandes, daſs es einen normalen Bestandteil des Spermas bildet, weder ein Ptomain, noch ein

Leukomain. Vf. stellt sich die stimulierende Wirkung der Base, wie folgt, vor: Seitdem die Autointoxikationserscheinungen in der Medizin das Bürgerrecht erhalten haben, wissen wir, daſs im Organismus unter gewissen anormalen Bedingungen chemische Verbb., die Ptomaine oder Leukomaine, entstehen, deren verhinderte oder vollständig aufgehobene Ausscheidung aus dem Organismus Erscheinungen einer Selbstvergiftung hervorruft. Man darf daher auch annehmen, daſs im normalen Organismus, neben anderen für denselben nötigen Substanzen, Verbb., wie Spermin, produziert werden, welche einen mehr oder weniger bedeutenden Kräftezuwachs, d. h. Erscheinungen einer Autostimulation, hervorrufen. Unter den dem Tierreiche entstammenden Prodd. wird seit Alters her als Stimulans Bibergeil (Castoreum), sowie Moschus gebraucht, deren Wirk. vieles mit der des Spermins gemein hat. Wöhler hat bereits die flüchtigen Ammoniakbasen als den wirksamen Bestandteil des Bibergeils u. Moschus bezeichnet, u. Reuter fand im ersteren in der That alkaloidartige Körper vor. Vf. empfiehlt, die physiolog. Wirk. der künstlich dargestellten, organ. Basen der Fettreihe näher zu prüfen, indem hierdurch nicht nur die Wirkung der Ptomaine erklärt, sondern zugleich auch für die Therapie unzweifelhaft wertvolle Mittel gefunden würden. (Sep. aus PMW. [14/7. 90.] v. Vf. einges.) Proskauer.

D. Mendelejeff, *Über das Spermin* (vgl. S. 444). Die briefl. Mitt. Mendelejeff's an Pöhl über die Identität des von letzterem dargestellten Präparates mit dem Schreiner'schen Salz werden von Pöhl veröffentlicht. Der erste Brief enthält die Mitteil., daſs Schreiner dem Schreiber mitgeteilt habe, daſs das Pöhl'sche Präparat in der That ein bestimmtes Salz des Spermins enthalte. In einem 2. Briefe kommt Mendelejeff auf das von Schering in den Handel gebrachte Präparat zurück; er teilt an Pöhl mit, daſs Schreiner die Ansicht ausgesprochen habe, daſs das Gerücht, das Pöhl'sche Präparat enthielte das Spermin von Schering, unbegründet sei, und daſs dem letzteren mit Unrecht der Name Spermin zukomme (**91.** I. 444). Das Schering'sche Präparat ist, wie M. von der Firma selbst erfahren hat, synthetisch aus Äthylenverbb. dargestellt, und erwies sich später als Piperazidin, weshalb dieselbe es auch nicht mehr „Spermin" nenne, sondern Piperazidin. Überdies gehe aus den Mitteilungen Hofmann's (**91.** I. 83) hervor, daſs das früher als „Spermin" von Schering in den Handel gebrachte Prod. identisch mit Diäthylendiamin sei. Daraus widerlegen sich die Angaben, welche bezüglich des Pöhl'schen Spermins gemacht worden sind, und erklärt der Schreiber das letztere Präparat als das wirkliche, das Berliner aber als das falsche Spermin. (PMW. **15.** 437. 1. [13.] Dez. [8/11. u. 19/11.] 90. Petersb.) Prosk.

Ferd. Hüppe u. Hermann Scholl, *Über die Natur der Koch'schen Lymphe.* Vff. haben das Koch'sche Mittel gegen Tuberkulose so hergestellt, daſs sie Tuberkelbacillen in einem flüss. Nährboden, welcher 3°/₀ Pepton, 5°/₀ Glycerin, 0,5°/₀ NaCl u. 0,1°/₀ Fleischextrakt enthielt, kultivierten. Wurde die Fl. nach Entfernung der Bacillen eingedickt, so hinterblieb eine Lymphe, welche sich äuſserlich, wie bei Tierverss. nicht von der Koch'schen unterschied. Vff. schlieſsen aus ihren Beobachtungen, daſs das Koch'sche Heilmittel ein Gemisch von Stoffwechselprodd. und unzersetztem Nährmaterial von Tuberkelbacillenkulturen sei, daſs die Kulturfll. als wesentlichen Bestandteil Handelspepton u. Glycerin enthalten, daſs Toxalbumine im engeren Sinne an der Wirkung unbeteiligt u. durch die Herstellung (Erhitzung) direkt beseitigt sind, u. daſs schlieſslich das Mittel durch Eindicken haltbarer gemacht worden sei. (Bkl. **28.** 88—89. 26/1. [14/1.] Prag. Hyg. Inst.) Proskauer.

F. Dronke, *Über die Anwendung des Guajakols bei Lungenschwindsucht* (eine Stoffwechseluntersuchung.). Bei den Verss. erfolgte die Anwendung des Mittels subkutan bei einer Frau, bei welcher die Injektionen damit eine gute Wirkung erzielt hatten. Die N-Ausscheidung durch den Harn betrug ziemlich gleichmäſsig 11—12 g pro Tag; am ersten, dritten und vierten Beobachtungstage war die ausgeschiedene Gesamtphosphorsäure (P_2O_5) gleichmäſsig hoch, 2,3—2,7 g pro die, die Glycerinphosphor-

säure teils nahezu, teils völlig verschwunden. Die Sulfatschwefelsäure (H_2SO_4) war ebenfalls annähernd gleichmäßsig. Eine überraschend grofse Menge von H_2SO_4, u. zwar annähernd die Hälfte der vorhandenen Quantität war in Form von Ätherschwefelsäuren vorhanden; offenbar hängt diese Erscheinung von der Einwirkung des Guajakols ab, worüber noch weitere Mitteilungen erfolgen werden. Mehr wechselnd erschien die Menge des Neutralschwefels. Am Tage war die P_2O_5-Ausscheidung gröfser wie in der Norm, auch namentlich gegenüber den Nachtstunden. Die Glycerinphosphorsäure war nur an einem Tage, bei veränderter Lebensweise der Kranken, eine ziemlich grofse (0,7 g); an diesem Tage hatte dieselbe das Bett verlassen, Bewegung gemacht u. war ungemein angeregt. Die grofse Menge der relativen Kalkausscheidung während der Nachtstunden, welche höher als die Norm ist, hängt unzweifelhaft mit dem fortschreitenden Zerfall des Lungengewebes zusammen. Unter begünstigenden Umständen, wie am genannten Tage, tritt diese Erscheinung auch deutlich am Tage hervor. Die Verhältnisse des K und Na bei Tage und in der Nacht entsprechen den normalen Verhältnissen. Das umgekehrte Verhalten an dem Tage, an welchem die Patientin das Bett verlassen hatte, erklärt sich ebenfalls aus den veränderten Lebensverhältnissen. (Bkl. **28.** 98—101. 26/1. Berlin. Polyklin. Inst. d. Prof. W. ZUELZER.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

Alfred Delisle, *Ein neuer Kaliapparat zur Benutzung bei Elementaranalysen.* Durch Aufblasen von Kugeln und Zusammenquetschen sind an das Einleitungsrohr zwei schwach konisch nach unten verlaufende Kappen angesetzt, in welchen sich bei der Verbrennung Luftblasen fangen und so die Kalilauge in drei Schichten teilen. Das U-förmige Rohr soll im inneren Schenkel mit $CaCl_2$ oder Natronkalk, im äufseren mit KHO gefüllt sein. Zu beziehen von CORNEL HEINZ, Aachen. Gewicht des Apparats mit Füllung 65 g. (B. **24.** 271—73. 9/2. [29/1.] Karlsruhe.) WAGNER.

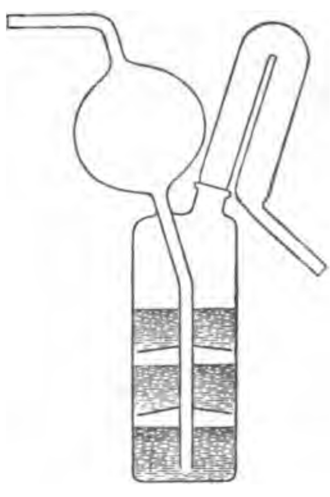


Fig. 35.

G. Linossier, *Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes.* Der Sauerstoff wird von tropfenweise zugesetztem Eisenoxydultartrat absorbiert, welches man mit etwas Phenosaffranin färbt. Sobald der freie Sauerstoff vollständig verschwunden ist, bewirkt der erste Tropfen überschüssigen Eisensalzes eine vollständige Entfärbung der Fl. In ein Halblitergefäfs, welches an seinem unteren Teile einen Hahn hat, bringt man 400 ccm Quecksilber, dann 20 ccm Natronlsg. von 36° Bé. 20 ccm einer 20%igen Seignettesalzlsg., einen Tropfen einer alkohol. Phenosaffraninlsg. und dann Wasser bis zur vollständigen Anfüllung des Gefäfses. Man setzt dann auf den Hals des Gefäfses einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen, mit der Vorsicht, dafs sich keine Luft fängt. Durch die eine der Öffnungen geht die Ausflufsspitze einer mit einer titrierten Eisenoxydulsulfatlsg. gefüllten Bürette, durch die andere die Spitze eines mit Glashahn versehenen Trichters zur Einführung des W. Diese sehr feine Spitze ist vorher bis zum Glashahne mit etwas von dem zu untersuchenden W. gefüllt worden. Man öffnet nun den unteren Glashahn an dem Ballon, wobei, wenn alles schliefst, kein Tropfen Quecksilber ausfliefsen darf. Hierauf läfst man aus der Bürette die Lsg. von Eisensulfat einfliefsen, bis die Rosafarbe des Phenosaffranins verschwunden ist, wobei

natürlich die äquivalente Menge Quecksilber aus dem unteren Hahne abläuft. Man läfst nun 50 ccm des zu untersuchenden W. mittels des Trichters eintreten. Unter dem Einflusse des im W. gelösten O erscheint die Rosafärbung des Saffranins wieder, und es ist dann nur noch nötig, aus der Eisenoxydulbürette soviel wieder zufliefsen zu lassen, bis die Färbung von neuem wieder verschwindet.

Der Apparat ist nach Vollendung der Operation zu einer zweiten fertig. Um die Resultate zu berechnen, darf man nicht davon ausgehen, dafs die Menge des im W. gelösten O gleich ist derjenigen, welche das verbrauchte Eisenoxydul nötig hat, um in Eisenoxyd überzugehen, eine solche Annahme würde zu niedrige Resultate geben. Aber doch besteht ein streng konstantes Verhältnis zwischen der Menge des verbrauchten Eisenoxydulsalzes und der der Menge des gelösten Sauerstoffes unter der Bedingung, dafs das Verhältnis zwischen Seignettesalz und Natron konstant bleibt. Man kann daher einen empirischen Titer anwenden, den man unter Anwendung der Sauerstofflsg. von bekanntem Gehalte findet. Man benutzt ein mit Luft gesättigtes W., dessen Gehalt an Sauerstoff sich leicht nach bekannten Angaben unter Berücksichtigung von Temperatur u. Druck berechnen läfst. Die Eisenoxydullsg. hält sich lange unverändert, wenn man sie stark mit Schwefelsäure ansäuert und in gut geschlossenem Gefäfse unter einer Ölschicht aufbewahrt. Die Lsg. des Vf's. enthält pro Liter 3 g krystallisiertes Eisensulfat und 10 ccm Schwefelsäure. (BPar. [3] 63—66. 20/1.) SACHER.

L. L. de Koninck, *Gasanalytische Bestimmung des Sauerstoffes mittels Stickoxyd.* Vf. unterzog im Verein mit ENNOT das neuerdings durch J. A. WA[illegible] u. W. J. COOPER (**90.** II. 773. 792) empfohlene PRIESTLEY'sche Verfahren der O-Bestimmung in Luft einer kritischen Prüfung u. fand dasselbe als absolut unbrauchbar, da sich statt 100 zwischen 77,5 u. 122,5 schwankende Werte ergaben. Immerhin lieferten die Verss. Resultate von allgemeinem Interesse. Das Verhältnis zwischen dem Volum des O u. der erlittenen Kontraktion nach beendeter Rk. mit NO, [illegible] theoretisch, wie Vf. an Formeln erläutert, zwischen 1 : 2,33 u. 1 : 5 schwanken [illegible] ergab, dafs, je stärker das Verhältnis des NO ist, eine desto gröfsere Menge HNO_3 gebildet wird, wenn die Mischung der Gase unter denselben Bedingungen erfolgt, dafs ferner die Geschwindigkeit der Mischung beider Gase von Einflufs ist, u. [illegible] endlich die Verd. durch träge Gase die Bild. der HNO_2 begünstigt. (ZAng. [illegible] 78—80. Lüttich. Analyt. Lab. d. Univ.) HEFELMANN.

B. Brauner, *Volumetrische Bestimmung des Tellurs.* I. Teil. (MCh. **11.** 526–[illegible] C. **91.** I. 162.) ARENDT.

Bohuslav Brauner, *Volumetrische Bestimmung des Tellurs, eine mafsanalytische Studie.* I. Teil. Von den in der vorläufigen Mitteilung (**90.** II. 604) über denselben Gegenstand besprochenen Methoden werden die auf Reduktion der TeO_2 [illegible] titriertes $SnCl_2$ unter Bildung von metallischem Te und Messung des überschüssigen $SnCl_2$ durch Jodlsg., sowie die auf Reduktion von gemessenem, überschüssigem [illegible]chromat unter Bildung von TeO_3 und Bestimmung des Dichromates durch Fe[illegible] einer genaueren Unters. unterworfen. Die erste Methode giebt annähernd gute Resultate, und Fehler darin werden durch Oxydation von Zinnchlorür an der Luft, sowie vielleicht dadurch bewirkt, dafs mit dem Tellur etwas Zinn als Tellurzinn [illegible] fällt. Die zweite Methode besitzt ein mehr theoretisches als praktisches Interesse, weil die Rk. zwischen TeO_2 und salzsaurer Chromsäure:

$$3H_2TeO_3 + K_2Cr_2O_7 + 8HCl = 3H_2TeO_4 + 2KCl + Cr_2Cl_6,$$

um vollständig zu werden, eine Zeit von einer Stunde und mehr erfordert, und [illegible] dabei eine Nebenrk. auftritt, bei der die HCl sich mit H_2TeO_4 unter Entwickelung von Chlor und Bildung von H_2TeO_3 zersetzt, und weil andererseits die Endr[illegible] Blaufärbung eines Tropfens mit Ferricyankalium — nicht bei dem ersten Üb[illegible]

schusse von $FeSO_4$ eintritt, sondern erst bei einem gröfseren Gehalte der Lsg. daran. (MCh. **11**. 526—37. [23/10.* 90.].) Bodländer.

A. Fawizky, *Nachweis und quantitative Bestimmung der Salzsäure im Magensafte.* Auf Vorschlag von Salkowski hat Vf. drei Fragen zu entscheiden gesucht: 1. Ist die Sjöquist'sche Methode (**88**. 1495) in ihrer ursprüngl. Form, bez. mit der von Jacksch (**89**. II. 510) eingeführten Modifikation brauchbar. 2. Wenn die Methode brauchbar ist, sollte festgestellt werden, in welchem Grade die Anwesenheit von Eiweifskörpern im Magensafte hinderlich ist für den Nachweis der HCl durch Farbenreaktionen, einschliefslich der Günzburg'schen Rk. (**89**. 559). 3. Es sollte endlich versucht werden, ob in solchen Fällen, in welchen der Magensaft keine durch das Uffelmann'sche Reagens nachweisbare Milchsäure enthält, das immerhin umständliche Sjöquist'sche Verfahren vielleicht durch die einfache Titrierung mit Natronlauge ersetzt werden kann. Indem Verf. die Frage 1, welche bejahend beantwortet werden kann, übergeht, wendet er sich sofort zu 2 u. 3.

Aus den betreffenden Verss. kann man ersehen, dafs durchschnittlich beim Verhältnisse der Eiweifsstoffe (Peptone) zu HCl wie 9 : 1 die Farbenrkk. (Phloroglucinrk. und Methylviolettrk.) gelingen u. beim Verhältnisse 39,6 : 1 negativ ausfallen. Dieselben Resultate wurden auch bei künstlichen Mischungen von Pepton u. Salzsäure erhalten und stimmen auch mit denen anderer Forscher bis auf leicht erklärliche Unterschiede im wesentlichen überein. Was die Frage 3 anlangt, so mufs man sich von vornherein darüber klar sein, dafs das dort erwähnte Verfahren auf keine grofse Genauigkeit Anspruch erheben kann. Zunächst ist die direkte Rk. auf Milchsäure nach Uffelmann bei kleinen Mengen durchaus nicht so sicher, am allerwenigsten im natürlichen Magensafte, und man wird daher leicht in die Lage kommen, die Abwesenheit von Milchsäure da anzunehmen, wo sie thatsächlich vorhanden ist. Sodann aber bleibt noch die Fettsäure übrig, welche ihrerseits zur Acidität beiträgt und bei dem vorgeschlagenen Verfahren als HCl berechnet wird. Der grofse Zeitgewinn bei der Bestimmung der HCl nach dieser einfachen Methode wird durch die Fehler derselben aufgehoben.

Die einfachste u. genaueste Methode bleibt die von Sjöquist. Die Endrk. bei derselben mittels Silbernitrat oder Tetrapapier zu erkennen, bleibt indes schwierig u. dieser Umstand hat die Modifikation Jacksch hervorgerufen, welche freilich umständlich ist. Salkowski wurde dadurch zu einer weiteren Veränderung der Methode veranlafst, die durch Vf. geprüft wurde. Dieses Verfahren besteht in Folgendem: Man nimmt wie nach Sjöquist 10 ccm Versuchsflüssigkeit und fügt den geringen Überschufs des Bariumcarbonats hinzu, sodann verdampft und erhitzt man, bis die organische Substanz verbrannt ist. Das $BaCl_2$ wird dann mit h. W. ausgezogen und filtriert. Dem Filtrate setzt man Natrium- oder Ammoniumcarbonatlsg. zu, filtriert den Nd. von Ba-Carbonat ab, wäscht aus, l. in HCl, verdampft zur Trockne u. titriert das $BaCl_2$ mit Silberlsg. unter Anwendung von K-Chromat. Die Methode erfordert viel weniger Zeit als die von Sjöquist-Jacksch und giebt ziemlich genaue Resultate, so dafs sie für klinische Zwecke brauchbar ist. (VAr. **123**. 292—309. 3/2. Berlin. Chem. Lab. d. pathol. Inst.) Sachsse.

A. Süllwald, *Zur Bestimmung des Stickstoffes in Nitraten und Nitratmischungen.* Verf. repliziert auf die Entgegnung Förster's (**91**. I. 370) u. teilt mit, dafs er nicht Sulfosalicylsäure, wie Förster annimmt, sondern Phenolsulfonsäure anwendet, weil die Lsg. der Nitrate darin viel sicherer u. rascher stattfinde. Die Verwendung einer Schüttelmaschine erscheint Vf. als unnötig u. unpraktisch. Bezüglich der Analyse Cl-haltiger Nitrate beharrt Vf. bei seinen früheren Angaben (**91**. I. 162. 240.) (ChZ. **15**. 149.) Hefelmann.

Wilhelm Thörner, *Bestimmung des Kohlenstoffes in Eisen und Stahl.* Vf. sieht in der Verwendung von Erlenmeyer'schen Kolben mit abgeschliffenem Halse, über

welche nach RÜRUP (**91**. I. 240) das Rohr des aufrecht stehenden Kühlers geschoben wird, keinen Vorzug vor dem Gebrauche der von ihm angegebenen Kühlerkolben, in der von RÜRUP vorgeschlagenen Gummidichtung zwischen Kolben und Kühler dagegen eine Fehlerquelle, da das Säuregemisch beim lebhaften Sd. die Dichtung leicht angreift. — In Fällen, wo eine Trennung von Kolben u. Kühler zweckmäſsig erscheint, empfiehlt Vf., auf ein u. denselben Kühler mehrere Flach- oder Rundkolben aufschleifen zu lassen, wie dies Vf. bei dem Apparate zur volumetrischen Bestimmung des C im Eisen vorgeschlagen hat. (ChZ. **15**. 149. Osnabrück. Lab. d. Vfs.) HEFELMANN.

L. Rürup, *Manganbestimmung in Eisen und Stahl*. Dieselbe geschieht schneller als bisher nach folgender Modifikation: Man wägt 6 g Substanz ab, bringt die Lsg. nach dem Oxydieren in einen Literkolben, neutralisiert u. setzt Na_2SO_4 zu. Dann füllt man bis zur Marke auf, läſst ca. 10 Minuten absitzen u. filtriert durch zwei Faltenfilter. Von dem Filtrate nimmt man 500 ccm, entsprechend 3 g Substanz, bringt sie in einen 1 l fassenden ERLENMEYER-Kolben, setzt ZnO hinzu, erhitzt und titriert mit $KMnO_4$. Das Filtrieren dauert $^1/_4$ Stunde, die ganze Bestimmung $^3/_4$ bis 1 Stde. — Der Ref. d. ChZ. bemerkt hierzu ganz zutreffend, daſs Vf. das Volum des Nd. von basischem Ferrisulfat unberücksichtigt läſst, wodurch die Methode zu falschen Resultaten führen muſs, u. daſs das Erkennen der Endreaktion bei der Titration von Mn in Ggw. von ZnO mittels $KMnO_4$ wegen des starken braunen Nd. von Mangansuperoxydhydrat viel Zeit erfordert. (ChZ. **15**. 149—50.) HEFELMANN.

G. Heppe, *Über die quantitative Bestimmung kleiner Mengen von Silber in Bleiglätten*. Ein schnelles und sicheres Verfahren auf nassem Wege ist nach den Verss. des Vfs. folgendes. Die zu feinem Pulver zerriebene Bleiglätte (bei Ag-Mengen von 0,005°/₀ u. weniger sind 150—200 g in Arbeit zu nehmen) wird bei mäſsiger Wärme mit einer gesättigten Lsg. von Bleiacetat behandelt. Die Glätte löst sich sehr leicht darin zu basischem Bleiacetat, während von Ag keine Spur in Lsg. geht. Man läſst die Fl. nach öfterem Umschütteln in einem gut verschlossenen Gefäſse sich klären, gieſst ab u. behandelt den Bodensatz nochmals mit einer neuen Menge Pb-Acetatlösung, zuletzt mit Essigsäure, welche ebenfalls kein Ag aufnimmt. Letzteres ist nun in der kleinen Menge Rückstand konzentriert, welche die genannten Fll. hinterlassen haben. Aus diesem Rückstande wird mittels HNO_3 das Ag extrahiert u. wie üblich bestimmt. Das in HNO_3 unl. ist gewöhnlich Sand, zuweilen etwas PbO_2. In der HNO_3-Lösung findet sich fast immer Cu, oft auch etwas Bi. (CAz. **9**. 11. Leipzig.) HEFELMANN.

B. W. Gerland, *Einige Laboratoriumsversuche*. 1. Um die *Zers. titrierter Oxalsäurelsgg.* zu verhindern, versetzt sie Vf. mit einem Krystall von Thymol. In der Alkalimetrie übt der Zusatz gar keinen Einfluſs. Gegen Permanganat bleibt das Verhalten der Lsgg. auch unverändert, insofern der rötliche Farbenton durch einen geringen Überschuſs von Permanganat ebenso hervorgebracht wird; nur verändert sich die Farbe nach einiger Zeit in schmutziges Braun, u. man darf nur Permanganat zufügen, bis eben die rötliche Färbung auftritt. Auch zum Konservieren von *Brechweinsteinlsgg.*, welche Vf. für die Tanninbestimmung anwendet, dient ein Zusatz von Thymol.

2. Bei Anwendung von *Methylorange* als Indikator zur Bestimmung der Basizität von Aluminiumsalzen tritt, je weniger alk. die Lsg. wird, der Farbenwechsel um so langsamer ein. Man kann denselben durch Erwärmen beschleunigen oder dadurch die Titrierung rascher zu Ende führen, daſs man einen Überschuſs von Mineralsäuren zufügt u. diesen durch Alkalicarbonat zurückmiſst. Letzteres eignet sich besser als Ätzalkalien, weil es flockigere Ndd. von Aluminiumhydroxyd hervorruft, die leichter in Säuren l. sind.

3. Bei Bestimmung des Gehaltes an aktivem Chlor in *Javellescher Lauge* durch

Arsenitlsg. und Zurückmessen mit Jodlsg. und Stärke zeigte es sich oft, daſs die Oxydation sehr langsam vor sich ging, u. daſs die Lsgg. um so ärmer an disponiblem Chlor zu sein schienen, je schneller die Titrierung zu Ende geführt wurde. Gleichzeitig untersuchte Laugen von anderer Herstellung zeigten das normale Verhalten. Auch bei dem Verhalten von *Chlorkalk* gegen organische Substanz traten ähnliche Unterschiede hervor, indem ein Präparat sehr rasch unter bedeutender Temperaturerhöhung bis zum Siedepunkt oxydierend wirkte, während ein anderes nur langsam oxydierte und die Temperatur nicht bis zu 40° steigerte, u. daſs Abkühlung eintrat, auch wenn noch Hypochlorit zugegen war. Zusatz einer kleinen Menge eines Kupfersalzes bewirkte, daſs auch im letzteren Falle die Oxydation erheblich beschleunigt wurde u. unter Temperatursteigerung fortging, bis alles Hypochlorit verbraucht war. Der Chlorkalk und die Javellesche Lauge, welche langsamer wirkten, stammten aus einer nach dem WELDON-Prozeſs arbeitenden Fabrik, die schneller oxydierenden aus einer, die das DEACON'sche Verfahren anwandte. Es ist möglich, daſs im letzteren Falle geringe Spuren von Kupfer mitgerissen und in das Präparat übergeführt wurden. (JSI. **10.** 25—26. Manchester Sektion. [9/1.*].) BODLÄNDER.

Neumann-Wender, *Über den Wert der Furfurolreaktionen zum Nachweis des Fuselöles in Spirituosen.* Nach einer Besprechung der Fuselproben von JORISSON (B. **13.** 2489), UFFELMANN, ALEX. MÜLLER (ChI. 1882. 16) und L. VON UDRANSKY (688. 868) berichtet Vf. über Verss., welche den Einfluſs der meisten in Spirituosen vorkommenden Körper auf den Ausfall der UDRANSKY'schen Furfurolrk. klar legen sollten. Es wurden Alkohole, Ester, Fettsäuren, ätherische Öle u. einige andere Substanzen, wie Nitrobenzol, Vanilin, Petroleum, Saccharin etc. unters. — Nach UDRANSKY's Vorschrift wurden je ein Tropfen des betr. Körpers in A. gel., erst mit reiner H_2SO_4, dann mit 2 Tropfen einer 0,5%igen Furfurollsg. versetzt u. die Unterschiede der Rkk. beobachtet. Trat irgend eine Farbrk. auf, so wurde deren spektroskopisches Verhalten mit dem Absorptionsspektrum des Amylalkohols verglichen. Alkohole ergaben mit H_2SO_4 keine Färbung, mit H_2SO_4 u. Furfurolwasser violette Färbung; Fettsäuren waren gegenüber beiden Rkk. indifferent, und Ester verhielten sich ähnlich den Alkoholen. Ätherische Öle lieferten schon mit H_2SO_4 allein sämtlich Färbungen (Orange, Grün, Dunkelblau etc.), mit H_2SO_4 u. Furfurolwasser ebenfalls intensive Färbungen (Rot, Violett, Grün etc.), welche in ihrem spektroskopischen Verhalten groſse Ähnlichkeit mit den durch Fuselöl erzeugten besaſsen. — Auf grund vorstehender Untersuchungsergebnisse kommt Vf. zu dem Schlusse, daſs die UDRANSKY'sche Probe ebenso wenig wie alle übrigen Furfurolrkk., bei Ggw. von ätherischen Ölen, Essenzen u. sonstigen fremden Stoffen den sicheren Nachweis von Fuselöl in Spirituosen ermöglicht. (ZNH. **5.** 1—7. [Jan.] Czernowitz. Labor. Vfs.) HEFELMANN.

E. Schell, *Eine Reaktion des Cocaïnhydrochlorates.* Wird salzsaures Cocaïn mit Hg_2Cl_2 in geringen Mengen trocken gemischt, so tritt beim Anhauchen, bezw. sonstigen Befeuchten der M. eine sofortige Schwärzung ein. Diese Rk. zeigt auſser dem Cocaïn bedingungsweise nur das reine Atropin, indem dieses in der Hitze oder bei Anwendung eines Gemisches von A. und W. Hg_2Cl_2 schwärzt, nicht aber beim Betupfen mit k. W. allein oder beim bloſsen Anhauchen. Die freie Base selbst giebt diese Rk. nicht. (Als. 1891. 8; PZtg. **36.** 55.) HEFELMANN.

F. A. Flückiger, *Cocaïnreaktion.* Vf. bestätigt die Angaben SCHELL's (vgl. vorstehendes Ref.) betr. des Cocaïnhydrochlorids und bemerkt, daſs die Rk. ebenso gut gelingt, wenn man Hg_2Cl_2 u. das Hydrochlorid mit A. befeuchtet. Auch freies Cocaïn liefert die Rk. mit Hg_2Cl_2, wenn man beide Substanzen mit W. kocht; bei Anwendung von A. tritt dagegen keine Reduktion ein. Das Verhalten des Atropins zu Hg_2Cl_2 und $HgCl_2$ hat Vf. schon in seiner Pharm. Chem. II. 539 klar gelegt. — Im Anschlusse hieran teilt Vf. noch die soeben von D. VITALI (Boll. farm. 1890. XII)

aufgefundene Rk. des Cocaïns oder seiner Salze mit. Man erhitzt eine Spur in konz. H_2SO_4, bis sich eben H_2SO_4-Dämpfe entwickeln, u. läfst ein Körnchen KJO_3 in die h. Fl. fallen. Die Fl. wird grün gefärbt, und bei stärkerem Erhitzen entweicht J. Dafs die Fl., abgesehen vom J, blau werde, hat Vf. nicht gefunden, sondern nur Rotfärbung beobachtet. Diese Rk. scheint lediglich auf das Verhalten der durch Erhitzen mit H_2SO_4 abgespaltenen Benzoësäure zurückzuführen zu sein. Hierauf beruht auch die von SCHÄRGES u. LERCH (**89**. II. 814) beobachtete Rotfärbung, wenn man 0,02 g Cocaïn oder Hydrochlorid mit 1 ccm W. zum Sd. erhitzt u. mit 1 Tropfen Fe_2Cl_6-Lsg. versetzt. Die Rk. von FERREIRA DA SILVA (**90**. II. 676), welche auf der Bildung von Benzoësäureester beruht, führt Vf. so aus, dafser eine Spur Cocaïn mit konz. H_2SO_4 im Rohre erhitzt, bis die Wandungen anfangen, kleine Krystallflitter von Benzoësäure zu zeigen. (PZtg. **36**. 72. Strafsburg.) HEFELM.

H. Hoyer, *Über den Nachweis des Mucins in Geweben mittels der Färbemethode.* Das Mucin besitzt die Fähigkeit, verschiedene Farbstoffe intensiv und in von der übrigen Gewebsfärbung verschiedenen Tönen (Metachromasie) aufzunehmen. DELAFIELD'sches Hämatoxylin färbt zuweilen mucinhaltige Teile blau und das übrige Gewebe violett, doch hängt dies sehr vom Zufalle ab. Vor allem sind es die basischen Teerfarbstoffe, welche Mucin mehr oder weniger färben. So erhielt Vf. einigermafsen günstige Resultate mit salzsaurem und salpetersaurem Rosanilin, gewöhnlichem Fuchsin, Magentarot, Magdala, Jodgrün, Methylgrün, Dahlia, Methylviolett, Viktoriablau etc. Ganz besonders ist es Methylenblau, welches Mucin und mucinhaltige Gebilde auch bei Anwendung stark verd. Lsgg. intensiv und dauerhaft färbt. Phenylenbraun wirkt ebenso. Safranin färbt das Gewebe leicht rosa, das Mucin aber stark orange. Das beste Färbemittel für Mucin ist jedoch das Thionin. Dasselbe färbt in ganz dünnen, wss. Lsgg. das Gewebe, Zellprotoplasma u. die Kerne schön hellblau, während der schleimige Inhalt der Elemente (Becher- und Drüsenzellen) eine tief rotviolette Färbung annimmt. Da das Thionin nicht im Handel zu haben ist, empfiehlt Vf. das „Amethyst-“ (von GEIGY & Co. in Basel) u. das Toluidinblau (der Höchster Farbwerke u. der badischen Anilinfabrik), welche ebenso wirken. (Arch. mkr. Anat. **36**. Heft 2; Cm. **29**. 66. 31/1.) PROSKAUER.

v. Schröder u. **J. Päfsler**, *Prüfung der Gantter'schen Gerbstoffbestimmungsmethode.* Die GANTTER'sche Methode (**89**. II. 945), welche durch H. R. PROCTER (**90**. I. 865) einer sehr abfälligen Kritik unterzogen wurde, bezog sich zunächst nur auf Tannin und den Gerbstoff der Eichenrinden. Vff. haben die Verss. GANTTER's zunächst nachgeprüft und die Anwendbarkeit seines Verfahrens auf alle wichtigeren Gerbmaterialien studiert. Vff. kommen zu dem Urteile, dafs die GANTTER'sche jedenfalls zu den besseren der überaus zahlreichen Gerbstoffbestimmungsmethoden gehört, u. dafs die Einwände PROCTER's nicht alle stichhaltig sind. — In Erwiderung der GANTTER'schen Kritik der von v. SCHRÖDER verbesserten LÖWENTHAL'schen Methode weisen Vff. darauf hin, dafs die Oxydation des Gerbstoffes nach letzterem Verfahren bei Anwendung einer so verd. $KMnO_4$-Lsg. in der Kälte allerdings keine so weitgehende ist, als wie bei GANTTER, dafs aber gerade dieser Umstand ein Vorzug des Verfahrens bedeutet, insofern als fremde Pflanzenstoffe, Nichtgerbstoffe, keinen störenden Einflufs auf die Gerbstoffbestimmung ausüben. Das GANTTER'sche Verfahren dagegen ist bei Ggw. von viel Nichtgerbstoff, wie schon PROCTER hervorhob, z. B. bei Gerbebrühen gar nicht anwendbar. — Bei Wiederholung der Versuche GANTTER's mit Tannin ergab sich, dafs eine gröfsere Menge H_2SO_4 den $KMnO_4$-Verbrauch vergröfsert, indem die Oxydation des Tannins etwas weiter fortschreitet. Auch bei dieser Methode sind gleichmäfsige Resultate nur bei genauer Einhaltung derselben Versuchsbedingungen zu erzielen. — Für *Tannin* verwende man eine Lsg. von 2 g Trockensubstanz im Liter, nehme von dieser 10—25 ccm, setze 10—25 ccm 1 : 5 verd. H_2SO_4 zu u. titriere mit $KMnO_4$-Lsg. (4 g im Liter). 1 ccm der letzteren

entspricht dann ca. 1 mg Tannin. Zur Titrierung von Tannin ist die GANTTER'sche Methode der LÖWENTHAL'schen bedeutend überlegen, da nach GANTTER 0,50 ccm, nach LÖWENTHAL 0,1 ccm $KMnO_4$-Lsg. 1% Tannin entsprechen. — Bei Unters. von *Gerbematerialien* ergab sich, daſs die Oxydation hier bei weitem ungleichmäſsiger verläuft wie beim Tannin, je nach der Schnelligkeit der Titrierung, was auch PROCTER beobachtet hatte. Gallussäure ergab nach GANTTER für diese einen O-Verbrauch 88,79% der zur vollständigen Oxydation erforderlichen Menge, 0,1%ige Dextroselsg. einen O-Verbrauch von 59,78% der erforderlichen Gesamtmenge an O. Beide Körper sind daher sehr empfindliche Fehlerquellen. Für Gerbematerialien schlagen Vff. folgende Ausführung der GANTTER'schen Methode vor: Man bringt die Fl. (2 g gerbende Stoffe im Liter) in einen 350 ccm-Kolben, erhitzt gerade bis zum Sieden u. läſst die $KMnO_4$-Lsg. in ganzen Kubikzentimeter zuflieſsen, indem man nach jedem Zusatze 5 Sekunden schüttelt. Verschwindet die Rötung nicht mehr, so erhitzt man 1 Minute über der Flamme nach jedem Zusatze, bis ein starker Nd. innerhalb der Kochdauer von 1 Minute nicht mehr abnimmt. Der $KMnO_4$-Verbrauch wird notiert u. soll 1—2 ccm mehr betragen, als beim Endresultate. Dann setzt man noch 5 ccm $KMnO_4$-Lsg. hinzu, schüttelt um, giebt Oxalsäure bis zur völligen Klärung zu und titriert mit $KMnO_4$ zurück. — Die Güte des Tierhautpulvers ist bei GANTTER sehr wesentlich, bei LÖWENTHAL von geringerem Belang. Bei Eichen- u. Fichtenrinden ergab sich eine annähernde, wenn auch nicht völlige Übereinstimmung der GANTTER'schen Methode in obiger Form mit der indirekten gewichtsanalytischen. Der Reduktionsfaktor bei GANTTER zur Umwandlung in Gewichtsprozente schwankte von 1,91—2,37, bei LÖWENTHAL nur von 1,40—1,31. Eine Vergleichung der GANTTER'schen mit der indirekten Gewichtsmethode bei Fichtenrinden, Valoneen, Eichenholzextrakten, Dividivi, Knoppern, Algarobilla, Myrobalanen, Sumach, Mimosenrinden, Quebrachoholz u. dessen teigförmigen u. festen Extrakten lieferte den Beweis, daſs man keineswegs durchgehend annähernd dieselben Werte, sondern nur relative, die für verschiedene Gerbmaterialien nur unter Verwendung von Reduktionsfaktoren verglichen werden dürfen, was namentlich bei Gerbstoffgemischen zu beachten ist. Für hochgrädige Materialien ist bei Berücksichtigung der Reduktionsfaktoren GANTTER's Verfahren u. Verwendung guten Hautpulvers empfehlenswert. — Im ganzen leistet die Methode wenig mehr als die LÖWENTHAL'sche. (D. **277**. 1—14. Tharand.) HEFELM.

G. Loges u. **C. Claessen**, *Bestimmung der freien Fettsäuren in Futtermitteln.* Zur Bestimmung des Säuregehaltes in Futtermitteln wurde vorgeschlagen, in dem getrockneten Ätherextrakt aus vorgetrockneten Futtermitteln die freien Säuren zu titrieren. Vff. haben dagegen eingewendet, daſs während der langen Extraktion aus dem Ätherdampfe durch Oxydation Säuren gebildet werden können und daſs etwaige bei 100° flüchtige Fettsäuren der Bestimmung sich entziehen können. Diese Bedenken sind durch Verss. bestätigt worden, aus welchen zu folgern ist, daſs die Säurebestimmung im getrockneten Ätherextrakt aus vorgetrockneten Futtermitteln nicht geeignet ist, ein richtiges Bild von der Beschaffenheit des Fettes zu geben. Die absolute Menge der Fettsäuren läſst sich nur ermitteln, wenn man ohne Vertrocknung in der Wärme extrahiert und den Ätherextrakt ohne vorgängige Trocknung unter Zusatz 25 ccm A. titriert oder die Untersuchungsobjekte nach dem Vorschlage von LOGES in der Kälte drei Stunden unter häufigem Schütteln mit Ä. digeriert (10 g Substanz + 100 ccm Ä.) und vom Filtrate einen aliquoten Teil unter Zusatz von 25 ccm A. titriert. Die Kombination dieser Verfahrungsarten, mit dem ursprünglich vorgeschlagenen Verfahren, bei welchem man nach 3stündigem Vortrocknen extrahiert und den getrockneten Ätherextrakt titriert, kann Anhaltspunkte zur Beurteilung der Qualität der Futtermittel geben, insofern sich aus der Differenz die Menge der flüchtigen Fettsäuren finden läſst. (LVSt. **38**. 314—16. Posen. Landwirtschaftl. Versuchsstation.) SACHSSE.

J. H. Vogel, *Beiträge zur Analyse des Zuckers und Tannins im Wein.* (Schlufs von **91**. I. 374.) 2. *Bestimmung des Gerbstoffes.* Es wird die bekannte verbesserte LÖWENTHAL'sche Methode ausführlich beschrieben. Neu ist, dafs Vf. ein Sterilisieren der Indigokarminlsg. durch 1stünd. Erwärmen derselben auf 70° in geschlossenem Gefäfse u. Prüfung des zur Verd. bei der Titration verwendeten W. auf Unwirksamkeit gegen $KMnO_4$ bei Ggw. von H_2SO_4 fordert. Zur Ausfällung des Tannins giebt Vf. der ungefärbten Gelatine in 0,1%ig. Lsg. vor anderen Fällungsmitteln den Vorzug. Der Wirkungswert der Gelatinelsg. auf $KMnO_4$ ist bei Berechnung des Resultates zu berücksichtigen, ist aber sehr gering. Die mit der „Gelatinemethode" erzielten Werte für Tannin im Weine ergaben nur geringe Differenzen, während jene nach der auf Ausfällung des Tannins als Zinktannat basierenden Methode sich als viel zu hoch u. absolut unbrauchbar erwiesen. (Die „Gelatinemethode" unterscheidet sich übrigens von der verbesserten LÖWENTHAL'schen Methode nur durch Ersatz guten Hautpulvers durch ungefärbte Gelatine. D. Ref.) Vf. will durch die titrimetrische Methode nur vergleichbare Werte für den Gerbstoffgehalt der Weine erzielen, nicht absolute Werte, da er eine Reduktion auf Gewichtsprozente unterläfst. Zum Schlusse teilt Vf. die Analysen von 59 portugiesischen Weinen in einer Tabelle mit, welche Daten über Herkunft, Bezeichnung des Weines, D., Volumproz. A., Farbe, Farbintensität (nach SALLERON), Gehalt an Extrakt, Tannin, Säure, Zucker u. Asche enthält. (ZAng. 1891. 69—74. Coimbra.) HEFELMANN.

H. Bunte, *Zur Wertbestimmung der Kohle.* Da über den Heizwert der Kohle u. seine Beziehungen zur chemischen Zus. der Kohle in letzter Zeit vielfach sich widersprechende Anschauungen hervorgetreten sind, so hat Vf. zur Entscheidung dieser Frage neue Verss. angestellt. — Der historischen Einleitung der Arbeit sei entnommen, dafs bis 1865 Verss. über die Verbrennungswärme der Steinkohle so gut wie nicht vorhanden waren, da die vorher in Amerika, England, Deutschland und Frankreich angestellten Unterss. über die Verdampfungskraft der Kohle bei Dampfkesseln keine allgemein gültigen Werte lieferten. Den sogen. theoretischen Heizwert berechnete man gemäfs der DULONG'schen Regel aus der elementaren Zus. nach der eines tieferen Wertes ermangelnden Formel: $C\ 8080 + \left(H - \frac{O}{8}\right) 28\,800 + 2500\ S - 600\ W$. Die Verss. von SCHEURER-KESTNER 1867 mit einem Kalorimeter, ähnlich demjenigen von FAVRE u. SILBERMANN, angestellt, ergaben das Resultat, dafs die Verbrennungswärme der Kohle nicht nur um 10—17% höher sei, als die DULONG'sche Formel angebe, sondern dafs die elementare Zus. der Kohle überhaupt keinen auch nur annähernden Schlufs auf deren Heizwert zulasse. Die Verss. der seit 1879 bestehenden Heizversuchsstation München, deren Anlage ein vollkommnes Kalorimeter darstellt u. mit 200—300 kg Kohle arbeitet, führten dagegen zu dem Resultate, dafs man mit einer für die Praxis ausreichenden Genauigkeit (bis auf 3—4%) die Verbrennungswärme der Kohle aus der genauen chemischen Analyse einer Durchschnittsprobe berechnen kann. Die Ergebnisse der Münchner Station erfuhren vielfach ungünstige Kritik namentlich seitens LÜDER's, SCHEURER-KESTNER's, FISCHER's, NAUMANN's u. ALEXEJEW's, so dafs sich Vf. veranlafst fühlte, die kalorimetrischen Verss. mit genau denselben Apparaten (Kalorimeter von F. FISCHER u. BERTHELOT) u. Methoden zu wiederholen, u. zwar unter Verwendung verschiedener Kohlensorten. — Im grofsen u. ganzen bestätigten die kalorimetrischen Verss. Vfs. im kleinen durchaus die im grofsen ausgeführten Heizversuche der Münchener Station, u. führten bezüglich des praktischen Wertes der genauen chemischen Analyse zu dem nämlichen Resultate wie jene. Nur ausnahmsweise stellten sich Differenzen von —3,7 und +2,0% heraus. Vf. hält daher die Frage nach der Verbrennungswärme der Kohlen, soweit dieselbe für die Verwendung der Brennstoffe von Bedeutung ist, seinerseits für erledigt. Über die Art der Ausführung der Verss., sowie der Berechnung der

Resultate, behält sich Vf. nähere Mitteilungen vor, bemerkt jedoch, dafs er, im Verein mit A. BAUER, in keinem wesentlichen Punkte von den von F. FISCHER für seinen Apparat gegebenen Regeln abgewichen ist.

Die weiteren Verss. Vfs. behandelten die Frage nach der *besten Ausnutzung der Brennstoffe*, da es sich in der Praxis weniger um die Auswahl u. Bewertung verschiedener Brennstoffe, als vielmehr um die höchste Leistung bei einem vorhandenen, ortsbilligsten Brennstoffe handelt. Der gröfste Verlust trifft auf die mit höherer Temperatur entweichenden Rauchgase, u. derselbe ist unmittelbar abhängig von dem CO_2-Gehalte der letzteren: er ist um so gröfser, je weniger CO_2 die Rauchgase enthalten, je gröfser also der Luftüberschufs ist, mit dem die Feuerung betrieben wird. Vf. erläutert diese Erfahrungssätze an Beispielen, welche den Berichten der Münchener Station entstammen. So lieferte Koks aus Saarkohlen bei einem CO_2-Gehalte der Rauchgase von 8% eine 8,6 fache Verdampfung, bei einem CO_2-Gehalte von 14,9% dagegen eine 9,6 fache Verdampfung von W. im Dampfkessel unter völlig gleichen Versuchsverhältnissen, ausgenommen die Luftzufuhr. Genau ebenso wie bei Koks verhielt es sich auch bei anderen Brennstoffen, Kohlen des Saargebietes, von St. Ingbert u. Mittelbexbach u. sächsischen Kohlen. Einem CO_2-Gehalte von 9% entsprach bis zu einer mittleren Abgangstemperatur der Rauchgase von 250° ein Wärmeverlust von 20%, während unter gleichen Verhältnissen, bei nur 7% CO_2, die Rauchgase etwa 26% der Verbrennungswärme entführten; da aber die Abgangstemperatur sich bei gröfserem Luftüberschusse in der Regel beträchtlich erhöht, so wachsen die Verluste bei abnehmendem CO_2-Gehalte der Rauchgase in weit stärkerem Mafse. — Die Beziehungen zwischen CO_2-Gehalt der Verbrennungsluft u. Anfangstemperatur bei reiner Holzkohle stellen sich nach der vom Vf. früher dargelegten Formel zur Berechnung des Nutzeffektes der Feuerungen wie folgt, dar:

CO_2-Gehalt	Anfangstemperatur	Differenz für 0,1% CO_2 ca. ±°	CO_2-Gehalt	Anfangstemperatur	Differenz für 0,1% CO_2 ca. ±°
1%	141	14	11%	1490	13
2 „	280	14	12 „	1620	13
3 „	419	14	13 „	1750	13
4 „	557	14	14 „	1880	13
5 „	694	14	15 „	2005	12
6 „	830	13	16 „	2130	12
7 „	962	13	17 „	2255	12
8 „	1096	13	18 „	2375	12
9 „	1229		19 „	2500	
10 „	1360				

Die Nutzwärme erweist sich als abhängig von dem Temperaturgefälle der Anfangstemperatur T u. der Abgangstemperatur der Rauchgase t; der Wärmeverlust ist durch den Bruch $\frac{t}{T}$, die Ausnutzung der Wärme durch $\frac{T-t}{T}$ allgemein darstellbar. Beide Ausdrücke hat Vf. in einem Diagramme zur Anschauung gebracht, in welchem auf der linken Seite der CO_2-Gehalt der Rauchgase in Abständen, entsprechend den zugehörigen Anfangstemperaturen T aufgetragen, u. in dem auf der rechten Seite in gleichem Mafsstabe die Endtemperaturen t der Rauchgase beim Verlassen der Feuerung verzeichnet sind. Von den Punkten, welche dem CO_2-Gehalte der Rauchgase entsprechen, sind ferner Strahlen nach dem Nullpunkte gezogen, welche durch Vertikallinien in 100, resp. 20 gleiche Teile geteilt sind. Man findet den relativen Wärmeverlust V der Rauchgase, indem man den Punkt sucht, wo der nach dem CO_2-Gehalte gezogene Strahl von der durch die Abgangstemperatur ge-

zogenen Horizontallinie geschnitten wird. Die oben, resp. unten aufgetragenen Zahlen geben unmittelbar den Wärmeverlust durch die Rauchgase $(T-t) : T$ in Prozenten der gesamt entwickelten Wärme an.

Bei reinem Koks zeigten die Verss. der Münchener Station eine Übereinstimmung mit der Berechnung aus der Formel $\frac{T}{t}$ mit Hilfe obiger Tabelle oder dem Diagramm eine Übereinstimmung bis auf 1,6% in extremen Fällen, bei Steinkohlen wird man auf eine Übereinstimmung von ca. 2—4% rechnen dürfen. — Jedenfalls beweisen die Formeln wie auch die graphischen Darst. Vfs. schlagend den Zusammenhang zwischen der Ausnutzung der Brennstoffe, resp. dem Wärmeverluste durch die Rauchgase mit dem CO_2-Gehalte derselben. (Gas. **34.** 21—26. 41—47.) HEFELM.

Schlagdenhauffen u. **Braun**, *Über die Absorption von Brom durch Fette.* Vff. haben die Verss. von LEVALLOIS (**87.** 346) über die Bromaufnahme seitens der in den Ölen vorhandenen ungesättigten Säuren wiederholt u. sind dabei zu abweichenden Resultaten gelangt. Dieselben haben wohl folgende Gründe: 1. die Schwierigkeit, genau 5 g des Öles in einer Versuchsröhre von kleinen Dimensionen abzuwägen; 2. das ungenaue Ablesen beim Hinzufügen von Salzsäure; 3. die Schwierigkeit, das Ende der Operation festzustellen; 4. ein Bromverlust in der Bürette u. 5. die Absorption von Brom durch den angewandten A. Nachdem Vff. die Wirkungsweise einer wss. und Chlf.-Lsg. von Brom auf Ölsäuren u. Kaliumoleate, sowie des successiven Hinzufügens derselben zu den Fetten in kleinen Portionen festgestellt hatten, empfehlen sie, um obige Fehlerquellen zu vermeiden, folgenden Weg: Man wägt ca. 2,5 g des Öles ab, l. es in Chlf. oder CS_2 derart, daſs ein bestimmtes Vol. dabei erhalten wird (z. B. 50 ccm) und nimmt hiervon einen aliquoten Teil (10 ccm), zu dem man nach und nach eine Lsg. von Brom in den genannten Lösungsmitteln, bis eine bleibende Färbung auftritt, hinzusetzt. Nunmehr versetzt man mit KJ-Lsg. u. Stärke u. titriert mit Natriumhyposulfit zu Ende. (JPCh. [5.] **23.** 98—101. 1/2.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

A. Christ, *Zusammensetzung eines Kesselsteines.* Im Inneren eines Cornwallkessels hatten sich 2 cm dicke Krusten eines Kesselsteines folgender Zus. abgesetzt: 22,62 Fettsäuren; 23,84 Neutralfett; 11,09 CaO; 9,79 MgO; 5,60 Fe_2O_3; 1,10 Al_2O_3; 0,98 PbO; Spur CuO; 16,00 SiO_2; 2,69 W.; 5,22% H_2O (chem. geb.) anderweitige organ. Subst. u. CO_2. Die Entstehung dieses Fett u. Fettsäure haltigen Kesselsteines ist hauptsächlich auf die Benutzung eines Fettes als Schmiermittel zurückzuführen. — LUNGE veröffentlichte schon vor längerer Zeit (D. **259.** 89) Analysen einiger fettsäurehaltiger Kesselsteinproben. (ZAng. 1891. 77—78. Darmstadt. Prüfungs- und Auskunftsstat. f. d. Gew.) HEFELMANN.

Georg Kassner, *Die Erzeugung von Sauerstoff für hüttenmännische Zwecke.* Vf. unterzieht das von den Gebrüdern BRIN verbesserte Verfahren von BOUSSINGAULT (**89.** II. 351) u. das von ihm (**89.** II. 998) angegebene Verfahren zur Darst. von O mittels Ca_2PbO_4 einer vergleichenden Prüfung, welche ihn zu nachstehenden Resultaten gelangen läſst: 1. Das Verfahren von BRIN setzt die Anwendung von BaO voraus, von dem 100 kg ca. 150 M. kosten, während Ca_2PbO_4 nur etwa $^1/_3$ so viel kostet. — 2. BaO wird schon durch sehr geringe Beimengungen von CO_2 und Wasserdampf innerhalb der zur Absorption gelangenden Luft in seiner Wirksamkeit beeinträchtigt, während Ca_2PbO_4 durch die nämlichen Agenzien nicht im geringsten verschlechtert wird. — 3. Von BaO_2 wird niemals die volle Menge O wieder abgegeben, sondern im günstigsten Falle nach Angabe THORNE's nur etwa 8%, so daſs zur Gewinnung von 1 Atom O nach BRIN 2112 mal soviel BaO_2 erhitzt werden muſs, während der

in seine Komponenten zers. Ca_2PbO_4 sämtlichen O abgiebt, so daſs 16 g O schon aus 439 g des Gemisches entwickelt werden. — 4. Das Verfahren von BRIN ist an einen sehr kostspieligen Apparat geknüpft, welcher aus Regenerativgasofen, stählernen Retorten nebst dazu gehörigen Kompressions- und Saugpumpen besteht und daneben eine kräftige Dampfmaschine u. einen Reinigungsapparat erfordert, um die Luft von Wasserdampf, CO_2 u. Staubteilchen zu befreien. Bei dem mit Ca_2PbO_4 arbeitenden Verfahren ist speziell in der 3. Modifikation, in welcher durch reine CO_2 der O ausgetrieben wird, nur ein mit Regenerativfeuerung versehener und mit Flammengasen geheizter Schachtofen nötig, sofern er nur genügenden Luftzutritt gestattet. Bei den anderen beiden Modifikationen des Ca_2PbO_4-Verfahrens sind zwar einige separate vorbereitende Arbeiten erforderlich, wogegen in dem Falle der Zers. der Plumbate mit Carbonaten verwertbare Nebenprodd., Ätzalkalien, auftreten, u. in dem anderen, bei Ausnützung der Ofengase, lediglich nur mehrere Schachtöfen nötig werden. Die an das Ca_2PbO_4 sich knüpfenden Verfahren ermöglichen somit leichter eine Darst. von O im groſsen Maſsstabe und infolge ihrer Mannigfaltigkeit eine Anpassung an lokale Verhältnisse. — Vf. erwähnt noch eine Modifikation in der Behandlung des Ca_2PbO_4, bei welcher die zur Austreibung des O nötige Menge CO_2 dadurch gewonnen wird, daſs man durch das stark erhitzte Gemenge von $CaCO_3$ u. PbO überhitzten Wasserdampf leitet. Ist Ca_2PbO_4 durch Überhitzen einmal unbrauchbar geworden, so kann man Pb durch Reduktionsmittel ausschm., oder das Präparat unter Zusatz verloren gegangener Teile PbO von neuem zu porösen Stücken formen. Unwirksam gewordenes BaO muſs dagegen durch Behandlung mit HNO_3 und darauf folgendes Glühen gänzlich umgearbeitet werden. (St. **11.** 134—37. Breslau.) HEFELM.

Percy C. Gilchrist. *Die Anwendung des basischen Prozesses auf die Schmelzung des Kupfers.* Das vom Vf. vorgeschlagene und praktisch erprobte Schmelzen des Kupfers im basischen Ofen hat abweichend vom basischen Eisenschmelzen nicht den Zweck, saure Bestandteile, wie Arsen und Antimon, besser zu entfernen, als dies bei saurer Herdfütterung möglich ist, sondern den, ein besseres Ausbringen des Kupfers dadurch zu ermöglichen, daſs nicht, wie sonst das Kupferoxyd sich mit der Kieselsäure in der Schlacke verbindet, sondern vorwiegend die alkal. Erden; dadurch wird der Gehalt an Kupfer in der Schlacke und die Arbeit zu dessen Gewinnung verringert. Bei der Behandlung der arsenikhaltigen „metallischen Böden“ in basisch gefütterten Öfen zur Darst. von Schwarzkupfer mit weniger als 1% Arsenik, ergab sich aus vergleichenden, im groſsen durchgeführten Verss., daſs in einem Prozesse im basischen Ofen 94%, im sauren 56% des Kupfers als Schwarzkupfer gewonnen wurden; die Schlacke enthielt im ersteren Falle 25%, im letzteren 55% Kupfer. Der gröſste Vorteil des basischen Prozesses wird nach diesen und anderen Versuchen bei der Verhüttung der metallischen Böden erreicht; aber auch der weiſse Konzentrationsstein (white or pimple metal) läſst sich mit Vorteil im basisch gefütterten Ofen verarbeiteten, da auch hierbei geringere Mengen Kupfer als beim basischen Prozeſs in die Schlacke gehen. Die Raffinadkupfer, welche aus basischem Schwarzkupfer hergestellt sind, zeigen gegen die aus saurem Schwarzkupfer bereiteten, nach den mitgeteilten Analysen keinen Unterschied.

Der basische Prozeſs bietet ferner Vorteile, wenn es sich darum handelt, Schwarzkupfer von hohem Arsenikgehalte zu gutem Raffinadkupfer umzuwandeln; die Vorteile liegen aber nicht darin, daſs das basisch hergestellte Raffinadkupfer einen gröſseren Grad von Reinheit erlangte, sondern darin, daſs das Schwarzkupfer in kürzerer Zeit und mit geringerem Verluste durch Oxydation in gleichwertiges Raffinadkupfer auf dem basischen Wege verwandelt wird als auf saurem. Hervorzuheben ist noch, daſs unter gleichen Umständen das im sauren Ofen hergestellte Raffinadkupfer weniger Antimon u. namentlich weniger Wismut enthält. An den Vortrag knüpfte sich eine lebhafte Debatte in der Sektion. (JSI. **10.** 4—16. London. Sektion. [5/1.].) BODL.

N. Laskowsky, *Analyse der Runkelrübensamen.* Vf. benutzte zur Analyse der Samen (nicht der Knäule) von ihm selbst im Gouvernement Charkow gezogenen Samen (Kleinwanzleben 2. Generation). Die Resultate waren:

Wasser	N-haltige	Fett	Cellulose	Asche	N-freie
10,00	20,13	17,05	4,54	3,74	44,54%.

Der hohe Fettgehalt der Rübensamen brachte Vf. auf den Gedanken, daſs möglicherweise der Fettgehalt der Samen als Merkmal ihrer Güte zu gebrauchen sei. Die von demselben weiter auf Fett untersuchten Samen ergaben:

I.	Vilmorin (Original)	23,09%	Fett
II.	Vilmorin Clanche ameliorée (Original) .	22,53 „	„
III.	Vilmorin rose (Original)	21,49 „	„
IV.	Kleinwanzleben (Original)	21,70 „	„
V.	Vilmorin Schubincharkow	21,15 „	„
VI.	Salesnoe Kleinwanzleben	21,60 „	„
VI.	Salesnoe Kleinwanzleben ausgewählt . .	20,76 „	„

Die Samen der anerkannt zuckerreichsten Rübensorten enthalten das meiste Fett. Leider ergaben aber die Analysen von Futterrunkeln auch einen hohen Fettgehalt (17,1—23,15%). Die Unters. oben genannter Rübensorten ergaben nebenbei folgende Zahlen:

	VI	VII	V	IV	III	II
1000 Knäule wiegen . .	26,5	43,9	16,6	19,0	13,8	19,8 g
100 Samen wiegen . .	0,327	0,340	0,256	—	0,283	0,258 g
100 Knäule gaben Samen	320	565	256	—	—	—

(LV.-St. **38.** 317—19. Moskau.) Sachsse.

G. Holzner, *Über eine abgekürzte Berechnung des Alkoholgehaltes gegorener Flüssigkeiten.* G. de Geyter (La Brass. du Nord. 1890. Nr. 223) hat ohne nähere Angabe der Entwickelung folgendes Verfahren angegeben: Man ziehe das Litergewicht ($S\eta$) des Bieres bei 15° vom Litergewicht der Würze (Se) bei 15° ab und multipliziere die erhaltene Differenz ($Se - S\eta$) mit 1,04, so giebt dieses Produkt sehr annähernd die Menge (A) des in 1 l enthaltenen A. an: $A = (Se - S\eta)\,1{,}04$. Vf. weist nun nach, daſs diese Formel nichts anderes als eine Abkürzung der Balling'schen Formel zur Berechnung des A.-Gehaltes aus der scheinbaren Attenuation ist. Die an der Balling'schen Formel vorgenommene Änderung besteht darin, daſs für die Extraktprozente die Litergewichte gesetzt u. als A.-Faktor ein Mittelwert angenommen ist. Nach der Tabelle von Balling entspricht dem Litergewichte der Würze 1004 g der Extraktprozentgehalt 1, d. h. durch je 1% Extrakt wird das Litergewicht der Würze bei 14° ca. um 4 g erhöht. Bezeichnet Se das Litergewicht der Würze in Gramm, so ist der Extraktrest $e = (Se - 1000) : 4$, ebenso der scheinbare Extraktrest $\eta = (S\eta - 1000) : 4$, wenn $S\eta$ das Litergewicht des Bieres bezeichnet. Setzt man diese Werte in die vereinfachte Balling'sche Formel: $A = 0{,}416\,(e - \eta)$ ein, so erhält man: $A = \frac{0{,}416}{4}\,[(Se - 1000) - (S\eta - 1000)] = 0{,}104\,(Se - S\eta)$. Im metrischen Maſs- u. Gewichtssystem bezeichnet A die Anzahl Gramm A., welcher in 100 g Bier enthalten ist, die in 1 l Bier enthaltene Menge A. (A_1) ist (1 l Bier = 1000 g gesetzt), also $A_1 = 10\,A = 1{,}04\,(Se - S\eta)$. — Die de Geyter'sche Formel ist zulässig, da sie von der bekannten Balling'schen Berechnungsart abgeleitet werden kann. (ZBr. **14.** 37—40.) Hefelmann.

Flavio Mengarini, *Reduktion der Essigsäure im Weine durch nascierenden Wasserstoff.* Bei seinen früheren Unterss. über das Elektrisieren des Weines (**87.** 1578; **88.** 956) hatte Verf. Gelegenheit, das Verschwinden der Essigsäure zu beob-

achten. Dasselbe findet nur an dem negativen Pole statt, an welchem sich Wasserstoff entwickelt, während in dem mit dem positiven Pole in Berührung befindlichen Weine umgekehrt die Acidität zunimmt u. sich Essigäther bildet. Die ersten Verss. behufs Ausnutung dieser Beobachtung zur Entfernung der Essigsäure aus dem Weine wurden in zwei miteinander durch ein Rohr kommunizierenden Gefäfsen angestellt, in deren einem der negative Pol, während in dem andern der positive Pol eintauchte. Aus diesen Verss. ergab sich, dafs die H-Entwickelung im stande ist, die Essigsäure zu reduzieren u. die Wirksamkeit des Essigfermentes augenblicklich zu unterdrücken. Diese entsäuernde Wirkung wird verzögert u. unvollständig, je mehr Berührung mit der äufseren Luft stattfindet, sie ist um so schneller u. gleichmäfsiger, je gröfser die M. des Weines ist. Überläfst man den Wein aber nach Erreichung des gewünschten Zweckes sich selbst, so fängt die Säurebildung neuerdings sehr rasch an. Diese Resultate bedeuten für die Praxis, dafs man die Operation in einem geschlossenen Gefäfse ausführen mufs, und dafs der Wein dann sofort von den Essigbakterien möglichst getrennt werden mufs. Vf. hat nun zum Elektrisieren des Weines im grofsen einen passenden Apparat konstruiert u. empfiehlt seine Resultate allen Weinproduzenten zur Beachtung, obwohl keine übertriebenen Erwartungen an das Verfahren geknüpft werden dürfen. (Bollettino della Soc. Generale dei Viticoltori Italiani **6**. 27—33. 25/1. [23/12. 90.] Rom.) SACHSSE.

E. R. Moritz, Walter Levett u. Randall Swift, *Über das diastatische Vermögen der Grantwürze.* Die gelegentlich ausgesprochene Behauptung, dafs die Diastase der aus dem Maischbottich ablaufenden Würze noch auf Stärke wirkt, dagegen auf Maltodextrin ohne Einw. ist, haben Vff. bei ihren Versuchen vollkommen bestätigt gefunden; denn sie haben hinsichtlich des Maltodextrins in diesem Stadium der Darst. der Würze keinen Verlust gefunden, während sie andererseits beobachteten, dafs die Diastase in solchen Würzen Stärke umsetzt u. zwar im umgekehrten Verhältnisse zu der Temperatur der Maische. — Zu Verss. dienten drei Maischen, bei 60°, 65,5° und 68,3° angesetzt, von denen je ein Teil nach 1 Stde. mit Salicylsäure versetzt, während je ein anderer noch 1 Stde. bei der betr. Temperatur digeriert wurde. Die erhaltenen Resultate zeigt folgende Tabelle an, in welcher $[\alpha]_D$ das Drehungsvermögen des Extraktes, K dessen Vermögen, CuO zu reduzieren, bezogen auf reine Dextrose = 100, bezeichnet:

	Gemaischt bei 60°		Gemaischt bei 65,5°		Gemaischt bei 68,3°	
	$K_{3,86}$	$[\alpha]_{D\,3,86}$	$K_{3,86}$	$[\alpha]_{D\,3,86}$	$K_{3,86}$	$[\alpha]_{D\,3,86}$
Vor der Digestion .	50,0	118,5	46,3	126,6	40,0	133
Nach der Digestion	50,1	121,1	45,3	128,0	40,4	129

Das diastatische Vermögen der Würzen unmittelbar vom Maischbottich weg betrug bei 60° bereitet 16,2%, bei 65,5° 3,6% und bei 68,3° 2,5% (dasjenige des Malzes ist 35,6% [LINTNER's Normalzahl = 100]). Die Bestimmungen bezogen sich nur auf die Umsetzung l. Stärke durch Grantwürzen; letztere setzen vermutlich auch Stärkekleister um. (The Brew. Tr. J. **5**. 6; ZBr. **14**. 36—37.) HEFELMANN.

Patente.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld. *Darstellung blauer Azofarbstoffe aus Tetrazodiphenoläthern und Dioxynaphtalinmonosulfosäuren.* Durch Ersatz der in dem Verfahren der Patente Nr. 38 802 und 40 571 zur Anwendung kommenden Dioxynaphtalinmonosulfosäuren durch diejenigen Isomeren, welche durch

Verschmelzen der β-Naphtoldisulfosäuren G u. R mit Ätzkali entstehen, werden blaue bis grünblaue Farbstoffe erhalten, welche sich von den isomeren Produkten durch gröfsere Lichtechtheit auszeichnen sollen. (Pbl. **11.** 748. DRP. 53 567. 16/8. 89. — IV. Zus.-Pat. zu 38 802. 19/11. 85; III. Zus.-Pat. Nr. 44 775.)

A. Feer, Lörrach, Baden, *Darstellung gelber bis orangeroter basischer Farbstoffe.* Die Farbstoffe entstehen durch Einwirkung von Schwefel auf Tetramethyldiamidodiphenylmethan bei Ggw. von Ammoniak oder primärer Amine, wie Anilin, p- oder o-Toluidin u. Xylidin. Dieselben färben tannierte Baumwolle citronengelb bis orangerot. (Pbl. **11.** 786. DRP. 53 614. 8/8. 89.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser.* Baumwolle, welche mit Farbstoffen aus den Tetrazofarbstoffen des Benzidins, Tolidins, Dianisidins, Diamidostilbens und der Amidonaphtolsulfosäure G vorgefärbt ist, wird mit schwach sauren Lsgg. von Natriumnitrit behandelt, wodurch sich die Diazoverbindungen der Farbstoffe bilden, und darauf mit essigsauren Bädern von Phenolen, Aminen, Amidophenolen, bezw. deren Sulfo- oder Carbonsäuren, wobei sich kombinierte schwarze Azofarbstoffe bilden. Die Farbentöne derselben sind je nach den Komponenten bläulich-, grünlich-, rötlich-, violett- oder reinschwarz. In der Patentschrift ist eine grofse Anzahl von Beispielen aufgeführt. (Pbl. **11.** 846. DRP. 53799. 1/4. 90.)

J. R. Geigy & Co., Basel, Schweiz, *Darstellung eines gelben Farbstoffes durch Einwirkung von Ammoniak auf die Diazoverbindung des Primulins.* Dieser neue Farbstoff entsteht durch Kochen der Diazoverbindung des Primulins mit Ammoniak.

Derselbe besitzt die wertvolle Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle mit schön goldgelber, dem Auramin ähnlicher Nüance anzufärben. Von dem Primulin unterscheidet sich der Farbstoff einmal durch die sehr viel rotstichige Nüance, dann durch seine Eigenschaft, von Alkalien braunrot gefärbt zu werden, welche Färbung aber beim Verdünnen der Lsg. wieder in Gelb übergeht.

Seiner Konstitution nach scheint derselbe als eine Amidoazoverbindung anzusprechen zu sein. (Pbl. **11.** 849. DRP. 53 666. 2/2. 90.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Diamidodipheylmethan.* Durch Erhitzen von Anhydroformaldehydanilin $C_6H_5.N=CH_2$ mit Anilin und salzsaurem Anilin erhält man eine dickflüssige M., welche nach dem Abtreiben des überschüssigen Anilins zu einem Krystallkuchen von Diamidodiphenylmethan erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wird dasselbe gereinigt; sein F. liegt bei 87°. (Pbl. **11.** 864. DRP. 53 937. 27/11. 89.)

Notizen.

Geyer, *Über Anbauversuche mit der Tamariske (Tamarix hungarica) auf Natronstellen.* (Wiener landw. Ztg. 1890. 356; Bied. **19.** 573.)

U. Gayon, *Untersuchungen über die Düngung der Weinreben.* (Annales de la science agronomique 1890. 1—31; Bied. **19.** 582—85.)

Damseaux, *Anbauversuche im landwirtschaftlichen Versuchsgarten der Station Gembloux in den Jahren 1886 u. 1887.* (Rapport sur les Cultures du jardin agricole de l'institut de Gembloux 1885—86. 8—14; 1887. 9—14; Bied. **19.** 598—606.)

Liebscher u. Stutzer, *Haferanbauversuche, welche von der deutschen Landwirtschaftsgesellschaft angestellt wurden.* (Bied. **19.** 606—18.)

C. S. Plump, *Kulturversuche mit Kartoffeln.* (Bulletin of the agricultural experiment station of Tennesse III. Nr. 1; Bied. **19.** 687—90.)

M. L. Cazaux, *Uutersuchungen über die Kultur der Kartoffel.* (Annales agronomiques **16.** 261—71; Bied. **19.** 693—96.)

Th. F. Hunt, *Über die Keimfähigkeit von Kentucky-Blaugrassamen Poa Gratensis.* (Agricult. Science **4.** 4—7; Bied. **19.** 698).

Schlufs der Redaktion: den 17. Febr. 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band I. | No. 11. | 11. März.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. W. Brühl, *Über die Messung der Brechungsexponenten bei höheren Temperaturen mittels des Totalreflektometers.* Um die im Glascylinder des PULFRICH'schen Totalreflektometers (siehe Figur und Beschreibung dieses Apparates **88**. 315) befindliche, auf ihr Brechungsvermögen zu untersuchende Fl. auf höhere Temperatur zu bringen u. während einer zur Messung hinreichenden Zeit darauf zu erhalten, wird jener von einem konisch geformten kupfernen Ringe umgeben; ein ebenfalls aus Kupfer gefertigter Stiel wird durch die Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt u. vermittelt die Wärmezufuhr. Natürlich muſs, um die Temperatur konstant zu erhalten, für gute Rührung der im Glascylinder befindlichen Fl. gesorgt werden, was mittels eines kleinen, durch Schnurlauf in Bewegung gesetzten gläsernen Rührers leicht zu erzielen ist. Bis über Temperaturen von 70° darf nicht gegangen werden, weil der zur Befestigung des Flintglasprismas dienende Harzkitt des Instrumentes so hohen Wärmegraden nicht gewachsen ist. Wegen der Montierung im einzelnen sei auf die eingehenden Zeichnungen des Originales verwiesen. Die an französischem Terpentinöl bei Temperaturen von 20—60° erhaltenen Zahlen sprechen für die Brauchbarkeit der beschriebenen Einrichtung. (B. **24**. 286—98. 9/2. Heidelberg.) NERNST.

H. Rigollot, *Absorptionsspektrum von Jodlösungen.* Vf. verglich den Einfluſs homologer Lösungsmittel auf diese Erscheinung oder von Chloriden, Bromiden und Jodiden desselben Radikals. Das Jod wurde zuerst in Schwefelkohlenstoff im Verhältnis 3,85 mg auf 1 ccm gelöst, 0,05 ccm dieser Lsg. wurde in die verschiedenen Fll. gebracht, die dann in Gefäſsen mit parallelen Flächen unter einer Dicke von 1 cm geprüft wurden. Die Unters. wurde mit dem Spektrophotometer von GOUY ausgeführt. Man verglich die Intensität des Lichtes, welches durch die Lsg. gegangen war, mit der Intensität des durch das Lösungsmittel gehenden Lichtes. Vf. giebt zunächst in einer Tabelle die Lichtmengen von verschiedenen Wellenlängen, welche von der absorbierenden Schicht durchgelassen werden, u. zieht aus dieser Tabelle diejenigen Wellenlängen heraus, für welche die Durchlässigkeit ein Minimum ist. Es ergiebt sich dann:

Lösungsmittel	Minimum: Stellung	Minimum: Durchgelassenes Licht	Lösungsmittel	Minimum: Stellung	Minimum: Durchgelassenes Licht
I Benzol . . .	$\lambda = 0{,}510\,\mu$	25	IV Chloroform .	$\lambda = 0{,}525\,\mu$	26
Toluol . . .	505	19	Bromoform .	505	25
Metaxylol .	503	17	V Äthylbromid .	500	27
II Bromäthyl .	500	27	Amylbromid .	500	26
Jodäthyl . .	486	18	VI Methyljoid .	500	19
III Amylchlorid .	510	30	Äthyljodid .	486	18
Amylbromid .	500	26	Amyljodid .	480	17
Amyljodid .	480	17			

Hieraus ergiebt sich, daſs mit dem Steigen des Molekulargewichtes des Lösungsmittels das Absorptionsband langsam nach dem violetten Ende rückt, und daſs das Minimum geringer wird. (Cr. **112**. 38—40. [5/1.*].) SACHSSE.

G. Lippmann, *Photographie der Farben.* Vf. versuchte auf einer photographischen Platte das Bild des Spektrums mit seinen Farben zu erhalten, so daſs dieses fixiert war und dem vollen Tageslichte ohne Veränderung ausgesetzt werden konnte. Die Aufgabe wurde mit den gewöhnlichen sensitiven Mitteln, Entwickelungs- u. Fixierungsmitteln gelöst, nur durch Änderung der physikalischen Bedingungen des Versuches. Wesentlich ist 1. Kontinuität der sensitiven Schicht und 2. Gegenwart einer reflektierenden Oberfläche unter dieser Schicht. Unter Kontinuität versteht der Vf. Abwesenheit von Körnern. Das Jod- u. Bromsilber muſs im Innern der Albumin-, Gelatine- oder der Schicht einer anderen durchsichtigen Substanz so verteilt sein, daſs man selbst u. d. Mkr. keine Körnchen sieht, oder daſs deren Dimensionen gegen die Länge einer Lichtwelle vernachlässigt werden können. Die Anwendung von Emulsionen ist also ausgeschlossen. Eine kontinuierliche Schicht ist durchsichtig, abgesehen von einer leichten, blauen Opaleszenz. Vf. wendet Albumin, Kollodium u. Gelatine u. als lichtempfindliche Substanzen Jod- u. Bromsilber an, alle diese Kombinationen geben gute Resultate. Die trockene Platte wird in einen Hohlrahmen gelegt, in welchen man Quecksilber gieſst, welches eine reflektierende Oberfläche bildet, die mit der sensitiven Schicht in Berührung steht. Exposition, Entwickelung u. Fixierung sind genau so, wie wenn man ein nicht farbiges Negativ des Spektrums erhalten wollte. Die erhaltene Platte ist im durchfallenden Lichte negativ, d. h. jede Farbe erscheint in ihrer Komplementärfarbe, im auffallenden Lichte positiv, u. man sieht die Farben selbst. Man fixiert mit Na-Hyposulfit.

Die Theorie des ganzen Vorganges ist sehr einfach. Das auffallende Licht, welches das Bild in der Dunkelkammer hervorruft, interferiert mit dem von dem Quecksilber reflektierten Lichte. Es bildet sich daher im Innern der sensitiven Schicht ein System von Schichten aus Lichtmaximis u. Minimis. Die Maxima allein rufen einen Eindruck hervor und werden durch die folgenden photographischen Operationen als mehr oder weniger reflektierende Silberniederschläge markiert. Die empfindliche Schicht wird durch diese Ndd. in eine Reihe von einzelnen Schichten geteilt, deren Dicke dem Abstande zweier Lichtmaxima entspricht. Die dünnen Schichten haben genau die notwendige Dicke, um die auffallende Farbe durch Reflexion wieder zu geben. Die sichtbaren Farben sind also von derselben Natur wie die Farben dünner Plättchen. (Cr. **112**. 274—75. [2/2.*].) SACHSSE.

Edm. Becquerel, *Bemerkungen zu Obigem.* Bei Gelegenheit der obigen Mitteilung von LIPPMANN macht Vf. auf das von ihm bereits 1848 entdeckte Verfahren zur Herstellung farbiger Photographien wieder aufmerksam. (Cr. **112**. 275—77. [2/2.*].) SACHSSE.

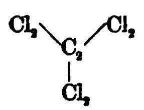
A. Fock, *Zur Erklärung der optischen Aktivität.* Die Fähigkeit, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen, welche die Krystalle u. die Kohlenstoffverbb. mit einem asymmetrischen C-Atom besitzen, sucht Vf. mittels folgender Hypothesen anschaulich u. verständlich zu machen. Erfahrungsthatsache ist, daſs alle im amorphen Zustande optisch aktiven Substanzen hemiëdrische, resp. hemimorphe Formen annehmen, sobald sie in den krystallinischen Zustand übergehen. Das Wesen der Hemiëdrie soll nun in einer polaren Differenzierung des Krystalles bestehen, d. h. den Molekülen der hemiëdrisch krystallisierenden Substanzen muſs eine Polarität zugeschrieben werden. Eine derartige Polarität eines mit einem asymmetrischen C-Atom versehenen Moleküls läſst sich auf folgende Weise plausibel machen. Legt man sich durch den Schwerpunkt des betreffenden Kohlenstofftetraeders u. durch das schwerste, an seinen Spitzen befindliche Radikal eine gerade Linie, so wird das

Molekül bei einer Drehung um diese Axe, je nachdem es rechts- oder linksläufig ist, verschiedenen Widerstand finden, wobei als widerstrebendes Medium der Lichtäther angenommen wird (? d. Ref.). Passiert ein Lichtstrahl die Moleküle, so kann man sich nach bekannten Prinzipien bei qualitativer Betrachtung auf diejenigen beschränken, bei welchen die oben bezeichnete Axe in die Richtung des Lichtstrahles fällt. Die Erscheinung der Doppelbrechung, d. i. die Entstehung zweier zirkular u. entgegengesetzt schwingender Lichtstrahlen, welche man an aktiven Stoffen beobachtet hat, wird nach der aus Fizeau's Vers. folgenden Annahme erklärt, wonach bewegte Materie die Lichtbewegung beeinflufst. Schreibt man nun den rotierenden Molekülen schliefslich noch einen verschiedenen Einflufs auf das Licht zu, je nachdem der Strahl zuerst die Spitze oder zuerst die Grundfläche des Tetraeders trifft, so wird schliefslich auch die Drehung der Polarisationsebene verständlich.

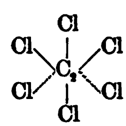
Vf. meint, dafs man sich so qualitativ auch von der Veränderlichkeit u. gegenseitigen Beeinflussung der Drehung in Lsg. befindlicher Moleküle Rechenschaft geben kann. Um die Thatsache zu erklären, dafs inaktive Moleküle beim Übergange in den krystallisierten Zustand aktiv werden, werden Voraussetzungen über die Form der Moleküle erforderlich, welche bisher nur beim Kohlenstoffe aufgestellt sind; es wären dann folgende drei Erklärungsweisen gegeben: 1. durch die Annahme, dafs die Rotationsaxe der Moleküle in krystallisierten Medien durch die sich hier äufsernden richtenden Kräfte eine Verschiebung erleidet; 2. durch die Auffindung derartiger Strukturen, welche die Aktivierung eines Moleküles auch ohne eine Änderung der Rotationsaxe verständlich machen; 3. durch die Konstruktion besonderer Krystallmoleküle, welche die Rotation erst als möglich erscheinen lassen. (B. **24**. 101—11. 26/1.) Nernst.

Arnold Eiloart, *Bemerkungen über die relative Drehung einfach gebundener Kohlenstoffatome.* Für die einfache Bindung zweier Kohlenstoffatome giebt es nach V. Meyer und Ed. Rieke (**88**. 597) zwei verschiedene Arten der Verkettung, eine solche, welche freie u. verschieden gerichtete Rotation gestattet, eine zweite, welche dieselbe ausschliefst. Völlig freie Drehung besteht nach Auwers und Meyer (**90**. II. 333) vermutlich nur bei Identität der Substituenten. Als Beweis für diese Anschauung wird das Perchloräthan angeführt, von welchem, wenn keine Rotation stattfände, zwei Isomere:

I



II



existieren müfsten. Dieser Beweis ist nach Vf. für die Rotation nicht entscheidend, da die Konfiguration (I) als unbeständig erscheint (Chlor stöfst Chlor ab), und daher nur das stabilere Molekül (II), in welchem sich Cl möglichst weit von Cl befindet, gebildet werden wird. — Eine begünstigte Konfiguration kann nicht zusammen mit freier Rotation existieren. Die Drehung beginnt, wenn die Wärmebewegung stark genug ist, die lenkenden Affinitäten zu überwinden, was auch bei gewöhnlicher Temperatur teilweise oder vollständig der Fall sein kann. Bei gewissen hohen Temperaturen werden infolge der dieselben begleitenden intramolekularen Störung auch die sonst begünstigten Konfigurationen unbeständig, so dafs alle Konfigurationen gleich häufig vorkommen. Erst bei diesen Temperaturen, bei welchen die Ausdrücke „begünstigt" und „nicht begünstigt" keine Bedeutung mehr besitzen, wird der Ausdruck „freie Rotation" — auf sämtliche Moleküle bezogen — einen Sinn haben. Bei abnehmender Temperatur, wenn die Rotation aufhört, allgemein zu sein, wird irgend eine Konfiguration anfangen, begünstigt zu sein; die lenkenden Affinitäten gewinnen wieder die Oberhand, und es tritt die von Blank (**88**. 1524) herrührende Analogie mit der Dissociation zu Tage. Die rotierende u. die nicht rotierende Form einer Substanz können demnach wohl existieren; aber

diese Isomerie wird sich häufig unserer Kenntnis entziehen. Aus den Verss. von BLANK ergiebt sich u. a., daſs unter 100 Mol. Tolantetrachlorid in alkoh. Lsg. bei 20° etwa 92 von der Rotation berührt werden, während sich 8 in der begünstigten Lage befinden. Ein Drittel der Reduktionsausbeute von Dichloriden hätte nämlich nach der Rotationstheorie aus dem nicht stabilen Dichlorid bestehen müssen, während das Verhältnis um 8% geringer gefunden wurde. (Jpr. [2.] **43.** 124—30. 14/1. Cornell University. U. S. Amerika.) WACHTER.

Leo Errera, *Zur Frage nach den Beziehungen zwischen Atomgewicht und Magnetismus.* Die von BACHMETIEFF (Journ. der russ. phys.-chem. Ges. **22.** 39. 1889) bei Aufstellung einer Beziehung zwischen dem magnetischen Verhalten der Elemente u. ihrem Atomgewichte benutzten Zahlen werden als mehrfach irrtümlich nachgewiesen. (B. **24.** 88—89. 26/1. Brüssel.) NERNST.

L. W. Winkler, *Die Löslichkeit der Gase im Wasser. Erste Abhandlung.* Ein mit retortenförmig umgebogenem, langem u. gut kalibriertem Halse versehener Ballon wird mit einer gewogenen Wassermenge u. einem gemessenen Volum des Gases beschickt, dessen Absorptionsfähigkeit gemessen werden soll; die absorbierte Menge wird durch Subtraktion der im Absorptionsballon verbleibenden von der hinein gefüllten Gasmenge erhalten; der Druck, bei welchem das Gas sich löst, wird durch ein mit dem Halse des Ballons in Verb. stehendes Manometer gemessen. Das Ganze wird in einem groſsen Wasserbade auf die gewünschte Temperatur gebracht u. hinreichend lange darauf erhalten. Der Druck des Wasserdampfes bei der betreffenden Temperatur wurde stets gleichzeitig mittels eines im gleichen Bade befindlichen Tensionsapparates ermittelt; durch Subtraktion dieses von dem Gesamtdrucke im Absorptionsballon wird der Druck des trockenen Gases erhalten. Wegen des Einzelnen des in ziemlich groſsen Dimensionen konstruierten Apparates (der Absorptionsballon z. B. faſste über 2 l) muſs auf die Zeichnung des Originales verwiesen werden.

Die Mittelwerte der mit Wasserstoff erhaltenen Zahlen führten zu folgenden Resultaten:

t	Absorptionskoeffizient	t	Absorptionskoeffizient
0,57°	0,02131	30,00°	0,01699
9,97°	0,01955	39,96°	0,01644
20,01°	0,01818	49,98°	0,01608.

Bei höherer Temperatur konnte nicht mit gleicher Genauigkeit operiert werden, weil mit der zunehmenden Tension des Wassserdampfes die Versuchsfehler immer bedeutender werden; doch ergab sich, daſs mit einer Unsicherheit von 1—2% der Absorptionskoeffizient des Wasserstoffes zwischen 60—100° als konstant anzunehmen u. gleich 0,0160 zu setzen ist. Ein Vergleich mit den kürzlich mitgeteilten Messungen von TIMOFEJEW (**90.** II. 777) zeigte eine ziemlich befriegende Übereinstimmung; die Zahlen dieses Beobachters sind im Durchschnitte um ca. 1% gröſser.

Mittels vier je dreigliedriger Interpolationsformeln, welche für die Intervalle von 0 bis 20°, 10 bis 30°, 20 bis 40°, 30 bis 50° gültig sind, werden die Versuchsresultate in Formeln gebracht. (B. **24.** 89—101. 26/1. Budapest.) NERNST.

Svante Arrhenius, *Bemerkungen zu Hrn. J. Traube's Kritik der Hypothese der elektrolytischen Dissociation.* Eine Widerlegung der von TRAUBE (**91.** I. 307) erhobenen Einwände gegen die neueren Anschauungen über die Konstitution der Elektrolyte in wss. Lsg. Da auf die gröbsten Unrichtigkeiten in TRAUBE's Arbeit bereits gelegentlich ihrer Besprechung seitens des Ref. aufmerksam gemacht wurde, kann ein näheres Eingehen hier unterbleiben, um so mehr, als wohl jeder, der für die neuere Entwickelung der theoretischen Chemie sich interessiert, die stellenweise

mit feinem Humor gewürzte Erwiderung des Vaters der elektrolytischen Dissociationstheorie im Originale nachsehen wird. (B. **24.** 224—31. 9/2. [Jan.] Upsala.) NERNST.

W. A. Noyes, *Die Einheit der Atomgewichte.* Die Diskussion der vorliegenden Bestimmungen über das Verhältnis des Atomgewichtes des Sauerstoffes zu dem des Wasserstoffes führte den Vf. zu der sicheren Überzeugung, daſs dieses Verhältnis nicht gröſser wie 15,90 ist u. höchst wahrscheinlich zwischen 15,88 u. 15,90 liegt. Der Wert 15,96, welcher den von MEYER u. SEUBERT berechneten Atomgewichten zu Grunde liegt, ist sicher zu hoch. Vf. führt die bekannten durchschlagenden Gründe an, die für die Wahl von O = 16 als Atomgewicht sprechen, eine Wahl, die zweifellos in kürzester Zeit allgemein acceptiert werden wird. O = 16,00 gesetzt, berechnen sich folgende Atomgewichte der Elemente:

H	1,007	Cl	35,46	Ag	107,93
Li	7,03	K	39,13	Cd	111,98
B	10,93	Ca	40,01	Sn	117,64
C	12,00	Cr	52,58	Sb	119,9
N	14,04	Mn	54,93	I	126 86
O	**16,00**	Fe	56,02	Ba	137,2
F	19,11	Ni	58,74	Pt	194,78
Na	23,05	Co	58,75	Au	196,69
Mg	24,00	Cu	63,34	Hg	200,3
Al	27,11	Zn	65,04	Tl	204,2
Si	28,07	As	75,1	Pb	206,91
P	31,04	Br	79,96	Bi	208
S	32,06	Sr	87,52	Ur	240,4

(B. **24.** 238—40. 9/2. Polytechnikum Terre Haute, Ind. U.-S. A.) NERNST.

S. Reformatsky, *Über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen in Gallerte.* In einem Parallelversuche wurde die Geschwindigkeit gemessen, mit welcher Methylacetat bei Ggw. von Salzsäure einmal in wss. Lsg., sodann in mittels Zusatz von 0,4% Agar-Agar gelatinierter wss. Lsg. in Methylalkohol u. Essigsäure sich spaltete, u. in beiden Fällen durchaus gleich gefunden; es ist dies Resultat mit dem von VOIGTLÄNDER (**89.** I. 737) erhaltenen in Parallele zu stellen, wonach auch die Diffusionsgeschwindigkeit gelöster Stoffe durch Zusatz von Agar-Agar nicht merklich geändert wird. (ZP. **7.** 34—35. [27/1.] Leipzig.) NERNST.

E. Heilborn, *Über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme des Quecksilbers von der Temperatur.* Auf Grund einer vom Vf. früher entwickelten Theorie des fl. Aggregatzustandes wird das Resultat abgeleitet, daſs die spezifische Wärme des Quecksilbers mit der Temperatur zunimmt, was mit neueren Beobachtungen im Einklange sich befindet. (ZP. **7.** 85—87. 27/1. Breslau.) NERNST.

O. Lehmann, *Über krystallinische Flüssigkeiten.* Fremde Substanzen, welche sich in dem Schmelzflusse der vom Vf. früher untersuchten Fll. (**90.** II. 34) leicht auflösen, werden abgeschieden, sobald dieselben in den vom Vf. sogen. „krystallinisch flüssigen Zustand“ übergehen; hingegen zeigten die krystallinischen Fll. untereinander vollkommenes Lösungsvermögen, der vollkommenen Mischbarkeit isomorpher Krystalle entsprechend. Vf. meint, aus diesen Verss. schlieſsen zu können, daſs, wenn Fll. mit regulär krystallinischer Struktur existierten, dieselbe ebenfalls nur für sehr wenig andere, namentlich isomorphe Substanzen Lösungsvermögen zeigen würden; da nun alle optisch isotropen Fll. dieses Verhalten durchaus nicht aufweisen, so dürften Fll. mit einer dem regulären Systeme entsprechenden Struktur überhaupt nicht vorkommen.

Werden die krystallinischen Substanzen wiederholt aus dem festen in den kry-

stallinisch flüssigen, aus letzterem in den optisch isotropen flüssigen Zustand übergeführt, so erscheint in den beiden krystallinischen Modifikationen stets dieselbe Anordnung der hellen u. dunkelen Felder, nur sind bei der flüssigen die Unterschiede mehr abgeblafst; es wird dies damit erklärt, dafs eine dünne Schicht der in regelmäfsiger Orientierung zu den festen Krystallen gebildeten fl. Krystalle auf der Fläche des Deckglases als dünne Haut kondensiert bleibt, welche nicht wie die übrige M. in die optisch isotrope Modifikation übergeht, vielmehr beim Abkühlen immer wieder als Krystallisationskern für die flüssigen Krystalle u. später auch für die festen dient. Die Gleichartigkeit der entstehenden Figuren verschwindet in Übereinstimmung mit dieser Erklärung, sobald die Erhitzung allzuweit getrieben wird.

Auch die Erscheinungen, welche bei der Bild. von flüssigen Mischkrystallen unter dem Mikroskop zu beobachten sind, stehen in Analogie mit denen bei der Bild. fester Mischkrystalle; nur läfst sich bei der Bild. flüssiger Mischkrystalle der Prozefs der gegenseitigen Diffusion leicht nachweisen u. verfolgen. (W. **41.** 525—37. Karlsruhe.) Nernst.

W. Ostwald, *Über Autokatalyse.* (Vorläufige Mitteilung.) *γ-Oxyvaleriansäure* verwandelt sich in wss. Lsg. unter Wasserverlust allmählich in *Valerolakton*, u. wie in der Regel bei derartigen Vorgängen wirkt die Ggw. einer fremden Säure beschleunigend (katalysierend) auf den Vorgang ein; das katalytisch eigentlich Wirksame sind, wie bekannt, die freien H-Ionen. Nun ist die Säure selber aber teilweise elektrolytisch dissociiert, d. h. in einer Lsg. von γ-Oxyvaleriansäure sind bereits ohne Zusatz einer fremden Säure freie H-Ionen enthalten, u. es drängt sich sofort die Vermutung auf, dafs auch diese katalytisch wirken müssen, d. h. dafs die Säure sich „autokatalysiert.“ Diese Vermutung ist leicht experimentell zu prüfen. Setzt man zu der Säure ein aus ihr gebildetes Neutralsalz, so geht nach den bekannten Dissociationsgesetzen die Dissociation zurück, d. h. die Anzahl der freien H-Ionen verringert sich sehr bedeutend. Zusatz des Natriumsalzes z. B. mufs demgemäfs die Umwandlung der Säure in das Lakton aufserordentlich stark verlangsamen. Thatsächlich behielt die Säure denn auch bei Ggw. ihres Natriumsalzes ihren Titer tagelang fast unverändert. Eine weitere, ebenfalls durch das Experiment bestätigte Folgerung aus dieser Annahme ist die, dafs die Umwandelung der Säure in das Lakton nicht der für unimolekulare Rkk. gültigen Gleichung gemäfs erfolgt. (ASa. 1890. 189—92. Leipzig.) Nernst.

W. Ostwald, *Magnetische Drehung.* Nach Perkin ist die magnetische Drehung organischer Körper eine additive Eigenschaft, während sie bei anorganischen meist gröfser ist, als derselben Annahme entspricht (vgl. Perkin **90.** I. 76). Der für HCl berechnete Wert ist etwa 2,18, und ein sehr nahestehender (2,24) wurde in der That bei Unters. von HCl in Isoamyloxydlsg. gefunden. Die Lsg. in W. zeigt dagegen ein magnetisches Drehungsvermögen von 4,05—4,42, welches mit zunehmender Verd. steigt. Solche abnormen Werte werden nur an Elektrolyten erhalten u. müssen deshalb auf einen wesentlichen Unterschied in der Konstitution von Elektrolyten und Nichtleitern zurückgeführt werden. Solche Unterschiede zeigen sich aber auch bei vielen anderen Eigenschaften u. haben zur Aufstellung der Arrhenius'schen Dissociationstheorie geführt, mit welcher die betreffs des magnetischen Drehungsvermögens ermittelten Thatsachen im Einklang stehen. Abnorme Werte des magnetischen Drehungsvermögens von Elektrolyten müssen auf elektrolytische Dissociation zurückgeführt werden.

Im Anschlufs an diese Vorlesung bemerkte Pickering, dafs er eine Angabe darüber vermisse, welcher Zusammenhang zwischen der Spaltung in Ionen und dem magnetischen Drehungsvermögen angenommen werden solle. Der Umstand, dafs HCl in wss. Lsg. mit zunehmender Verd. steigende Dissociation u. steigendes Dreh-

ungsvermögen zeige, werde für die Dissociationshypothese geltend gemacht, aber der Fall der H_2SO_4, welche mit zunehmender Verd. ebenfalls steigende Dissociation, aber sinkendes Drehungsvermögen besitze, spreche gegen die Hypothese. Das nahezu verdoppelte Drehungsvermögen einiger Lsgg. werde als Beweis für die Dissociationshypothese angeführt, obwohl die Beobachtungen an so konz. Lsgg. angestellt worden seien, daſs sie nach der Dissociationshypothese überhaupt kaum als dissociiert angesehen werden dürften. Der natürliche Schluſs aus einer solchen Verdoppelung bei Abwesenheit einer Dissociation wäre doch der, daſs dieselbe durch Dissociation nicht erklärt werden könne. (LChS. [15/1.*]; ChN. **63**. 80. 13/2.) BODLÄNDER.

Frank Pullinger und **J. A. Gardner**, *Die Dampfdichte des Chlorammoniums.* Im VICTOR MEYER'schen Apparate haben die Vff. die DD. des Chlorammoniums in einer Atmosphäre von Luft u. von NH_3 bei verschiedenen Temperaturen festgestellt und folgende Ergebnisse erhalten:

Temperatur	Dampfdichte in Luft	Dampfdichte in NH_3
Rotglut	0,926	—
448° (K. des Schwefels) . . .	0,983—0,932	0,939—0,994—1,009
360° (K. des Anthracens) . . .	0,944	1,128—1,141

Die DD. des Salmiaks bei vollkommener Dissociation ist theoretisch 0,921. Bei 360° hat die Ggw. von NH_3 jedenfalls die Dissociation herabgedrückt. Bei 300° gelang es bei Ggw. von NH_3 nicht, NH_4Cl in beträchtlichen Mengen zu verflüchtigen; in einer Atmosphäre von Luft aber ist die Verdampfung eine ziemlich schnelle, u. die erhaltenen Zahlen für die DD. waren 0,982—0,986—0,985. — Die Vff. beabsichtigen, ihre Verss. bei Temperaturen zwischen 300 und 360° fortzusetzen. (LChS. [15/1.*]; ChN. **63**. 80—81. 13/2.) BODLÄNDER.

F. Stohmann und **Cl. Kleber**, *Die Hydrierung geschlossener Ringe.* Während bisher nur Bestimmungen des Wärmewertes der Anfangs- u. Endglieder von Reihen unter einander zu vergleichender Verbb. vorlagen, fehlte die Kenntnis des thermischen Verhaltens der Zwischenglieder. Durch die Ausfüllung dieser Lücke ist es den Vff. gelungen, zu zeigen, daſs dem Benzol und gewissen anderen Verbb. mit ringförmig geschlossenen Kernen thermisch eine Stellung zukommt, durch welche sich diese Körper von allen anderen scharf unterscheiden. Diese Beobachtungen lieſsen sich ohne Zweifel zur Begründung dieser oder jener Anschauung über die Konstitution der ringförmig geschlossenen Kerne verwerten, indessen verzichten Vff. einstweilen hierauf, indem sie sich auf Mitteilung von Thatsachen beschränken.

Über die von ihnen ausgeführten Bestimmungen geben Vff. folgende Übersicht:

	Wärmewert	Bildungswärme
Terephtalsäure	770,9 Cal.	188,1 Cal.
Terephtalsäuredimethyl	1112,2 „	172,8 „
Terephtalsäuredimethyl, Neue Bestimmung	1112,7 „	172,3 „
Δ 1,4 Dihydroterephtalsäure	836,1 „	191,9 „
Δ 1,4 Dihydroterephtalsäuredimethyl . .	1181,3 „	172,7 „
Δ 1,5 Dihydroterephtalsäure	842,7 „	185,3 „
Δ 1 Tetrahydroterephtalsäure	882,8 „	214,2 „
Δ 1 Tetrahydroterephtalsäuredimethyl .	1226,8 „	196,2 „
cis-Hexahydroterephtalsäure	928,6 „	237,4 „
fum.-Hexahydroterephtalsäure	929,5 „	236,5 „
fum.-Hexahydroterephtalsäuredimethyl .	1273,9 „	218,1 „
Normal-Hexan	991,2 „	55,8 „
α-Thiophensäure	591,9 „	85,4 „
Tetrahydro-α-thiophensäure	700,4 „	114,9 „

Überblickt man die thermischen Vorgänge, welche sich in den fünf Stufen der Hydrierung vollziehen, so ergiebt sich, daſs drei scharf voneinander getrennte Rkk. vorliegen. 1. Beim Übergange der Terephtalsäure zu den Dihydrosäuren oder bei der ersten Addition von H_2 wird die Gesamtenergie des H-Moleküls in dem entstehenden Prod. aufgespeichert. Der Mittelwert der Rk. entspricht einem Wärmezuwachs von 68,7 Cal. 2. Der Übergang der Dihydrosäuren zur Tetrahydrosäure u. der von dieser zu den Hexahydrosäuren sind einander thermisch gleichwertig. Der Mittelwert dieser Rkk. entspricht einem Wärmezuwachs von 45,3 Cal. Dieser Wert entspricht vollkommen den Rkk., welche nach den Beobachtungen der Vff. beim Übergange der Phenylakrylsäure zur Phenylpropionsäure, von der Erukasäure und Brassidinsäure zur Behensäure, vom Stilben zum Dibenzyl stattfinden; er steht auch in vollem Einklange mit den Wärmetönungen, welche sich bei der Vergleichung des Äthylens und des Äthans, des Propylens und des Propans ergeben. Dagegen muſs hervorgehoben werden, daſs Horstmann aus den Beobachtungen von Thomsen für die Lsg. einer Doppelbindung u. den Übergang in einfache Bindung den Wert von 36,0 Cal. ableitet, und daſs diese Zahl wiederum im Einklange steht mit der Rk., welche beim Übergange der Fumarsäure zur Bernsteinsäure eintritt. Worauf diese Abweichung beruht, muſs weiter aufgeklärt werden. 3. Der Übergang von der Hexahydrosäure zur Korksäure, die Sprengung des Benzolkerns und die Spaltung einer offenen Kette in zwei verschiedene Moleküle erfolgen unter gleicher Wärmetönung. Der Mittelwert dieser Rkk. entspricht einem Wärmezuwachs von 54,8 Cal.

Wenn die bei diesen Rkk. gefundenen Zahlen auf bestimmten Gesetzmäſsigkeiten beruhen, so müssen sich, von bekannten Wärmewerten von Anfangsgliedern ausgehend, die Werte von bekannten Endgliedern der Hydrierungsprodukte berechnen lassen, gleichviel ob die den Zwischengliedern zukommenden Werte bekannt sind oder nicht, wie Vff. an einigen Beispielen nachweisen.

Für die Wärmewerte der vom Pyridin sich ableitenden Verbb. haben Vff. noch keine eigenen Bestimmungen. Dagegen liegen einige solche von Thomsen vor. Unter der Voraussetzung, daſs die thermischen Vorgänge der Hydrierung im Pyridinkerne in gleicher Weise verlaufen, wie im Benzolkerne, berechnen Vff., vom Pyridin ausgehend, die Wärmewerte für Piperidin- u. Amylamindampf u. erhalten Zahlen, die mit den von Thomsen angegebenen sehr nahe übereinstimmen. Die Hydrierung des Pyridinkernes ist also der des Benzolkernes thermisch gleichwertig.

Von den Thiophenverbb. haben Vff. nur die α-Thiophensäure u. die Tetrahydro-α-Thiophensäure untersuchen können, da Dihydrothiophenverbb. bis jetzt nicht bekannt sind. Wenn im Thiophenkerne die beiden Doppelbindungen dieselbe Bedeutung hätten wie in der Dihydro- u. Tetrahydroterephtalsäure oder wie in den ungesättigten Verbb. der aliphatischen Reihe, so müſste der Wärmewert der Tetrahydrothiophensäure um $2 \times 45,3$ Cal. höher liegen, als der der Thiophensäure. Da indes der Wärmewert der Tetrahydrosäure bedeutend höher liegt, als nach dieser Annahme möglich, so deutet dies mit Sicherheit darauf hin, daſs im Thiophenkerne ähnliche Beziehungen obwalten, wie im Benzolkerne, u. daſs der Übergang zur ersten Hydrierungsstufe eine andere Bedeutung hat, als der von der ersten zur zweiten. Überträgt man die für die Hydrierung der Benzolderivate gefundenen Werte unmittelbar auf die Thiophenreihe (68,7 für die erste, 45,3 Cal. für die zweite Hydrierungsstufe plus 591,9 Cal. für α-Thiophensäure), so erhält man für Tetrahydro-α-Thiophensäure 705,9 Cal., während 700,4 gefunden wurde. Der berechnete Wert ist also etwas höher als der wirkliche. Dies Resultat kam insofern nicht unerwartet, als im Benzolkerne sechs C-Bindungen sind, deren Lsg. u. Bildung der Dihydroverb. einen Arbeitsaufwand von 68,7 Cal. erfordert, während im Thiophen nur vier C-Bindungen vorhanden sind, die, wie zu erwarten, einen geringeren Arbeitsaufwand bei der Hydrierung erfordern. (Jpr. **43**. 1—21. [September 1890.] Leipzig.) Sachsse.

Lecoq de Boisbaudran u. **A. de Lapparent**, *Prioritätsreklamation bezüglich des periodischen Gesetzes.* Im Jahre 1884 hat NEWLANDS unter dem Titel: „Entdeckung des periodischen Gesetzes u. Beziehungen der Atomgewichte unter einander", Arbeiten zusammengefaſst, welche er in den Jahren 1864—66 bereits einzeln publiziert hatte. Vff. heben nun hervor, daſs die Priorität dieser Gedanken nicht NEWLANDS zukommt, sondern daſs dieselben schon vorher im Jahre 1862 von BÉGUYER DE CHANCOURTOIS in einer Schrift: „Natürliche Classifizierung der einfachen Körper, genannt tellurische Schraube", ausgesprochen worden sind. (Cr. **112**. 77—81. [12/2.*].)
SACHSSE.

Daniel Berthelot, *Basicität der organischen Säuren nach ihrer Leitungsfähigkeit.* Vf. will die Basicität der organischen Säuren durch die elektrische Leitungsfähigkeit von Gemischen erforschen, die mit diesen Säuren u. mit Kali in verschiedenen Verhältnissen gemacht werden. Giebt man zu einer bestimmten Menge Säure steigende Mengen von Kali, so wird natürlich die anfangs saure Fl. neutral u. endlich alkal. Stimmt die beobachtete Leitfähigkeit solcher Gemische mit derjenigen überein, welche sich unter der Annahme berechnet, daſs die überschüssige Säure oder das überschüssige Alkali mit dem neutralen Salze nur gemischt sind, so deutet dies auf das Fehlen jeder chemischen Rk. seitens der überschüssigen Säuren und Alkalien, wie andererseits die entgegengesetzte Beobachtung auf chemische Wirkung hinweisen würde. Vf. hat zu diesen Verss. zunächst die einbasischen Säuren Ameisensäure, Essigsäure, Benzoësäure, Glykolsäure angewandt u. schlieſst daraus, daſs die sauren Salze dieser Säuren nicht in Lsgg. bestehen können oder höchstens in Spuren. Fügt man aber zu dem neutralen Salze einer fetten Säure einen Überschuſs von Alkali, so bewirkt das erste Molekül eine deutliche Verminderung der Leitungsfähigkeit, die man auf eine beginnende Dissociation des neutralen Salzes zurückführen muſs, und die der Wärmeentwickelung analog ist, welche man bei thermochemischen Verss. in gleichem Falle beobachtet. Das zweite Mol. Kali hat eine kaum noch wahrnehmbare Wirkung.

Bei den zweibasischen Säuren hat der Überschuſs von Säure einen sehr entschiedenen Einfluſs auf das neutrale Salz in Lsg., welcher die Existenz von sauren Salzen anzeigt. Zugleich findet man aber, daſs diese sauren Salze nicht unveränderlich, sondern teilweise dissociiert in neutrale Salze u. freie Säure vorkommen. (Cr. **112**. 287—89. [2/2.*].)
SACHSSE.

Anorganische Chemie.

E. Paternò und **A. Peratoner**, *Formel der Fluorwasserstoffsäure.* Die Verss. von MALLET haben im Gegensatz zu GORE ergeben, daſs die Formel der gasförmigen Säure, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur nicht die einfache, sondern sicher die doppelte H_2F_2 ist, und daſs die Spaltung in einfache Moleküle erst über 100° stattfindet. Da die von MALLET eingeschlagene Methode einigen Bedenken ausgesetzt sein kann, so haben Vff. die Frage nochmals aufgenommen, indem sie das Verhalten der Fluſssäure nach der RAOULT'schen Gefrierpunktsmethode in wss. Lsg. untersuchten, zuvor aber, um vergleichen zu können, auch die HCl ähnlichen Bestimmungen unterworfen. Die Verss. ergaben, daſs die HCl in wss. Lsg. sich normal verhält, daſs dagegen der Fluſssäure in wss. Lsg. die verdoppelte Formel H_2F_2 zukommt. Möglicherweise spaltet sich dieses Molekül in sehr verd. Lsg. in einfache Moleküle, indes sind die Verss. in dieser Beziehung nicht ganz entscheidend. (RAL. **6**. 306—8. 16/1.)
SACHSSE.

Hans von Strombeck, *Über einige Konstanten des Ammoniaks.* Die spezifische Wärme des flüssigen NH_3 ergab sich dem Vf. als Mittel aus 8 Verss. zu

1,22876; W. in denselben Apparaten untersucht, ergab eine spezifische Wärme von 0,99302. Die **Verdampfungswärme** des flüssigen Ammoniaks ist im Mittel aus 6 Verss. — 318,8 französischen, entsprechend — 573,8 englischen Calorien. Die **Absorptionswärme** des NH_3 in W. bei Atmosphärendruck unter Bildung einer wss. Lsg. von 16,6° ist 502,3 französische, bezw. 904,1 englische Wärmeeinheiten, wie sich aus 8 Verss. ergab; davon werden geliefert durch die Verdichtungswärme des NH_3, um bei — 0,86° flüssig zu werden, + 318,8, durch die Abkühlung des flüssigen NH_3 auf — 38,5° seinem K. bei Atmosphärendruck + 46,2, durch die chemische Vereinigung von flüssigem NH_3 mit W. 200,3 französische Wärmeeinheiten, während 67,6 Wärmeeinheiten zur Erwärmung des flüssigen NH_3 von — 38,5° auf 16,6° verbraucht werden. Die Summe dieser vier Prozesse 497,7 weicht wenig von der gefundenen 502,3 ab. (Proceedings of the chemical section **2**. 90—110; Labor. of the de la Vergne Refrigerating Machine Co. [21/10.* 90.].) BODLÄNDER.

J. J. Sudborough u. **J. H. Millar**, *Einwirkung von Wärme auf Nitrosylchlorid.* (JCh. **59**. 73—81. — C. **91**. I. 132.) ARENDT.

H. N. Warren, *Eine eigentümliche Ausbildung des Siliciums.* Unter manchen noch nicht sicher ermittelten Umständen erhält man Silicium in seinem graphitartigen Zustande in Form von gut ausgebildeten, „schiefen Oktaedern“ von metallischem Glanz. Die verhältnismäſsig sicherste Art, diese Krystalle zu bekommen, ist, erst graphitförmiges Silicium durch Schmelzen von Aluminium mit einer Mischung von 4 Tln. Kieselfluorkalium, 1 Tl. Pottasche u. 2 Tln. Chlorkalium darzustellen u. dann dasselbe mit der 12fachen Menge Aluminium u. 2 Tln. Zinn unter einer Decke von Natriumsilikat zwei Stunden so stark wie möglich zu erhitzen. Beim Zerbrechen der Schmelze erhält man die modellartigen Krystalle, die aus reinem Silicium bestehen, welches in allen Säuren auſser Fluſssäure unl. u. unschmelzbar ist. (Messungen sind anscheinend nicht gemacht worden. Ref.) (ChN. **63**. 46. Liverpool.) BODLÄNDER.

C. Meineke, *Das Atomgewicht des Chroms.* Dem von MEYER u. SEUBERT als wahrscheinlichsten angenommenen Wert 52,45 für das Atomgewicht des Chroms liegt die Analyse des Silberchromats von Berlin zu Grunde. Gegen dieselbe wird aber der Einwand geltend gemacht, daſs das Chlorsilber in der bei Behandlung des Chromats mit A. u. HCl entstehenden Chromchloridlsg. nicht ganz unl. ist, was auch der Vf. durch besondere Prüfung bestätigt. Der Vf. ging ebenfalls vom Silberchromat und vom Silberchromatammoniak, $Ag_2CrO_4 + 4NH_3$, aus. Gewogene Mengen beider wurden mit A. u. HCl behandelt, das AgCl wurde von der Chromchloridlsg. durch Abgieſsen u. Filtration getrennt u. gewogen; die Lsg. wurde mit H_2S behandelt, und das Schwefelsilber, das sich aus gelöstem AgCl gebildet hatte, wurde in Ag_2SO_4 übergeführt und so gewogen. Aus dem Filtrat vom Ag_2S wurde durch NH_3 das Cr_2O_3 gefällt u. gewichtsanalytisch bestimmt. In denselben Präparaten wurde auch durch Behandlung mit H_2SO_4 u. KJ u. Titrierung des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat die Menge des beim Übergang von $2CrO_3$ in Cr_2O_3 frei werdenden Sauerstoffes bestimmt. Als Meſsgefäſs diente die OSTWALD'sche Bürette; die Thiosulfatlsg. wurde auf Jod eingestellt, das nach dem von STAS angegebenen Verfahren gereinigt war. Um die Endrk. deutlich erkennbar zu machen, wurde zu der schwefelsauren Lsg., die vom Jodsilber abfiltriert worden war, Phosphorsäure gefügt, weil die dann entstehende smaragdgrüne Färbung den Übergang in die Farbe der Jodstärkelsg. sehr scharf erkennen läſst.

Unter Zugrundelegung der Zahlen 15,96 für O, 35,37 für Chlor, 107,66 für Ag berechnet sich das Atomgewicht des Chroms im Mittel aus 9 gewichtsanalytischen Bestimmungen zu 51,99 bezogen auf den leeren Raum; die jodometrischen Analysen führten zum Mittelwert 52,02. Jodometrisch wurde ferner auch das Atomgewicht des Chroms in den Dichromaten des Ammoniums u. Kaliums bestimmt u. bei dem

erstgenannten Salz aufserdem gewichtsanalytisch durch Fällung des Chroms mit salpetersaurem Quecksilberoxydul u. Überführung des Nd. durch Glühen in Cr_2O_3. Als Urmafs diente bei den jodometrischen Analysen in diesen Fällen nicht Jod, sondern Kaliumbijodat, KHJ_2O_6, dessen Zuverlässigkeit durch eine Reihe vergleichender Bestimmungen festgestellt wurde. Ein Mol. Kaliumdijodat macht aus Jodkalium in neutraler Lsg. nur 1 Atom Jod frei nach den Gleichungen:

$$5KHJ_2O_6 + 5KJ = 10KJO_3 + 5HJ,$$
$$KHJ_2O_6 + 5HJ = KJO_3 + 6J + 3H_2O.$$

Auf Zusatz von Säure liefert dagegen ein Molekül HKJ_2O_6 durch die Rk. mit KJ 12 Atome freien Jods, u. hierdurch liefs sich die Reinheit eines Dijodats ohne Wägung und ohne Kenntnis des Thiosulfattiters festellen.

Als Mittel aller Analysen ergiebt sich die Zahl **51,94** für das Atomgewicht des Chroms bezogen auf den leeren Raum u. H = 1. Zum Schlusse unterwirft der Vf. die bisherigen Atomgewichtsbestimmungen des Chroms einer kritischen Besprechung. (A. **261**. 339—71; Wiesbaden, SCHMITT's Laboratorium.) BODLÄNDER.

B. Rathke, *Über krystallisiertes Ferromangan.* Je nach dem Mangangehalte haben die Blöcke ein verschiedenes Aussehen. So zeigen: a. Proben von geringem Gehalte das blätterige Gefüge des Spiegeleisens, b. bei 24% Mn: schmälere Blätter, oft strahlsteinartiges Aussehen, c. bei 41% Mn: Drusen von glatten Nadeln, d. bei 57% Mn: Nadeln als zartes Netzwerk die Grundmasse überkleidend, e. bei 72% Mn-Gehalt der Grundmasse: hexagonale Säulen, mit 76% Mn, f. bei 82% Mn: hexagonale Säulen mit $82^1/_2$% Mn. — Zur Analyse wurden die von der Grundmasse gesonderten Krystalle verwendet. Die Bestimmung von Kohlenstoff geschah durch Verbrennung, die der übrigen Bestandteile nach den gewöhnlichen Methoden, und wurden hierbei folgende Zahlen gefunden: 1. Krystalle mit 82% Mn: 7,44 und 7,51% C; 0,18% Si; 9,48% Fe; 82,45% Mn; 0,10% P; 2. Krystalle von einem 72%-igen Block: 7,60; 7,36 u. 7,40% C; 0,15% Si; 16,92 u. 17,06% Fe; 75,71 u. 75,75% Mn; 0,12% P; 3. Krystalle von einem 41%-igen Block: 6,46; 6,47 und 6,50% C; 0,52% Si; 47,93% Fe; 44,99% Mn; kein P. — Eine von LEDEBUR (1885) ausgeführte Analyse von wahrscheinlich kompakten Massen hatte ergeben: 6,6% C; 0,09% Si; 12,0% Fe; 81,24% Mn; 0,30% P. Aus den Zahlen ergiebt sich, dafs der Kohlenstoffgehalt der manganreichen Krystalle 1. und 2. viel höher ist, als er bis jetzt gefunden wurde, ferner dafs er bei beiden gleich ist, während derselbe bei den viel manganärmeren Krystallen 3. nur 6,46% beträgt. Dieser Unterschied ist in der Konstitution des Carburets begründet, wie sich aus den krystallographischen Verhältnissen ergiebt. Die manganreichen Krystalle sind hexagonale oder pseudohexagonale Prismen, die Krystalle mit 45% Mn dagegen rhombische Prismen, und ändert sich demnach die Krystallform zugleich mit dem Kohlenstoffgehalte. Dem neuen Carburet kommt eine andere Krystallform zu. Bei den manganreichen Krystallen ist das Verhältnis (C + Si) : (Fe + Mn) = 3 : 8, bei denen, welche unterhalb der von MALLARD (1879) gefundenen Grenze (schroffer Wechsel zwischen 52—55% Mn) liegen, ist es 1 : 3. (A. **260**. 326—32. 18/12. [10/10.] 90.) WACHTER.

B. Rathke, *Versuche über den Kohlenstoff des Spiegeleisens.* Nach BERZELIUS bleibt bei Lösung des Spiegeleisens durch oxydierende Agenzien eine den Huminsubstanzen ähnliche Substanz zurück, welche sich in Alkalien teilweise löst. Ferromangan, welches sicher den Kohlenstoff ausschliefslich in gebundener Form enthält, hinterläfst nach Vf. beim Behandeln mit Salpetersäure (D. 1,2) eine stark eisenhaltige, kohleähnliche Substanz, die bei weiterer Einw. der Salpetersäure unter CO_2-Entw. zerstört wird. Wird Ferromangan mit Brom und W. digeriert, so bildet sich etwas CBr_4 und eine kohleähnliche Substanz der Zus.: 49,97% C; 2,12% H; 21,25% Br; 1,47% Cl; 25,19% O. Da letztere beim Kochen mit kohlensaurem Natrium ca. $^2/_3$

der Brommenge abgiebt u. dafür reichlich Natrium aufnimmt, so zeigt dieselbe den Charakter einer organischen Säure. Daſs die groſse Menge Natrium durch Wechselzersetzung und nicht durch einfache Absorption aufgenommen wurde, zeigte ein besonderer Versuch, indem die ursprüngliche Kohle beim Kochen mit einem neutral reagierenden Natriumsalze nur 0,54% Natrium aufnahm. (A. **260.** 333—37. 18/12. [10/10.] 90.) WACHTER.

J. Morel, *Über ein Kaliumzinnchloridhydrat.* Läſst man eine Lsg. der genannten Verb. unter 25° krystallisieren, so erhält man nicht, wie gewöhnlich angegeben wird, tesserale Oktaeder, sondern rhombische Formen der Kombination 110. 101. 010, deren Messung zu den Elementen a : b : c = 0,6843 : 1 : 0,7588 führen. Die Werte der Analyse werden mit denjenigen der Formel $K_2SnCl_6 + H_2O$ (im Folgenden wegen kleiner Unrichtigkeiten der in in der Arbeit gegebenen neu berechnet. Der Ref.) verglichen:

	Sn	K	Cl	H_2O	Summe
Analyse	28,0	17,6	50,1	4,8	100,5
Formel	27,6	18,3	49,9	4,2	100

(BMfr. **13.** 339—41. 13/1. [11/12.* 90.] Paris.) NIES.

Karl Seubert, *Über das Atomgewicht des Osmiums.* In Fortführung der früher mitgeteilten Versuche (**88.** 964) wurde zur Bestimmung des Atomgewichtes des Osmiums von den beiden Doppelsalzen Kaliumosmiumchlorid u. Ammoniumosmiumchlorid ausgegangen. Reines, fein verteiltes Osmium, von SCHUCHARDT bezogen, wurde mit Chlornatrium vermischt u. durch Erhitzung im Chlorstrome in Natriumosmiumchlorid, $Na_2OsCl_6.6H_2O$, übergeführt; aus der alkoh. Lsg. desselben wurden die Kalium- u. Ammoniumdoppelsalze durch Zusatz von Chlorkalium, resp. Chlorammonium in weingeistiger Lsg. ausgefällt, aus h. W. umkrystallisiert u. im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Das Kaliumosmiumchlorid wurde im Wasserstoffstrome stark erhitzt, wobei Chlorkalium überging u. das metallische Osmium im Schiffchen zurückblieb; für die Atomgewichtsbestimmung wurden verwandt die Verhältnisse $K_2OsCl_6 : Os$, $K_2OsCl_6 : 2KCl$, $2KCl : Os$, u. diese ergaben den Mittelwert 190,33 — oder auf den leeren Raum bezogen **190,1** — u. als gröſsten die Zahl 191,10, als geringsten 189,85. bezogen auf Wasserstoff = 1, Sauerstoff = 15,96. Die Versuche mit Ammoniumchlorid stellten das Verhältnis $(NH_4)_2OsCl_6 : Os$ fest u. führten zu der nicht zur Berechnung des Mittelwertes verwendeten Zahl 190,76. Jedenfalls ist das Atomgewicht des Osmiums, wenn auch um 0,2% seines Wertes unsicher, kleiner, als das des Iridiums (vgl. das nachstehende Referat.) (A. **261.** 257—72. Tübingen.) BODLÄNDER.

Karl Seubert, *Die Atomgewichte der Platinmetalle.* Die zur Zeit der Aufstellung des periodischen Systems als richtig angenommenen Werte der Atomgewichte der Platinmetalle hätten zu der folgenden Gruppierung derselben führen müssen:

Ruthenium	Rhodium	Palladium	Silber
103,5	104,1	106,2	107,66
Gold	Iridium	Platin	Osmium
196,2	196,7	196,7	198,6.

Nun gehören aber nach allen Eigenschaften zusammen Ruthenium u. Osmium (beide bilden flüchtige Tetroxyde u. die der H_2SO_4 analogen Säuren H_2RuO_4 u. H_2OsO_4), Rhodium u. Iridium (beide bilden Sesquichloride u. deren Doppelsalze), Palladium u. Platin, Silber u. Gold, so daſs man zu der Annahme gezwungen war, daſs die einer entsprechenden Gruppierung entgegenstehenden Atomgewichtszahlen falsch bestimmt seien. In der That haben die in den letzten Jahren vorgenommenen Bestimmungen der Atomgewichtszahlen der Platinmetalle diese aus dem periodischen Systeme entsprungene Annahme bestätigt. So ergaben die Verss. des Vfs. für Iridium 192,744,

die von JOLY (**90.** II. 85) 192,75. Für Platin fand der Vf. 194,3, HALBERSTADT 194,576, DITTMAR u. MAC ARTHUR (**88.** 302) 195,0. Für Gold wurde von KRÜSS (**88.** 364) u. von THORPE u. LAURIE (**88.** 364) die Zahl 196,7 ermittelt. Die letzte Abnormität, daſs das Atomgewicht des Osmiums gröſser erschien, als das des Iridiums, wurde durch die vorstehende Unters. des Vfs. bestätigt, u. die neueren Atomgewichtsbestimmungen für die Elemente Ruthenium, Rhodium u. Palladium bestätigten die früher angenommene Reihenfolge der Metalle Ru, Rh, Pd, Ag. Die Gruppierung:

Ru 101,4	Rh 102,7	Pd 106,35	Ag 107,66
Os 190,3	Ir 192,5	Pt 194,3	Au 196,7

entspricht somit sowohl den übrigen Eigenschaften der acht Elemente als ihrem Atomgewichte (A. **261.** 272—79. Tübingen.) BODLÄNDER.

Karl Seubert u. **K. Kobbé**, *Über das Atomgewicht des Rhodiums.* BERZELIUS fand das Atomgewicht des Rhodiums zu 104,06, wobei das Tetrakaliumrhodiumchlorid, $K_4Rh_2Cl_{10}$, zu Grunde gelegt wurde. CLAUS nahm bei den Analysen zahlreicher Verbb. des Rhodiums das Atomgew. zu 104,14 (104,4 gegen O = 16) an. S. M. JÖRGENSEN (1883) bestimmte das Atomgew. des Rh aus dem Chloropurpureorhodiumchlorid, $Rh_2(NH_3)_{10}Cl_6$, und der entspr. Bromverb., $Rh_2(NH_3)_{10}Br_6$, zu 103,06 (102,80 für O = 15,96) u. zieht den Schluſs, daſs die Zahl 103 (102,74) der Wahrheit sehr nahe kommt. Vf. wählten zur Bestimmung des Atomgew. ebenfalls das Chloropurpureorhodiumchlorid, zu dessen Darst. zunächst Rhodiummetall (1 Tl.) gemengt mit Chlornatrium (2 Tle.) nach der WÖHLER'schen Methode im Chlorstrome (Glasrohr) bis zur Rotglut erhitzt wurde. Die Aufschlieſsung gelang bei deutschem, iridiumhaltigen Rhodium bis zu 80—94%, bei englischem, fast iridiumfreien bis auf einen Rückstand von 1,4%. Die fast schwarze Schmelze wurde gepulvert (rosafarben), gelöst (bräunlich- bis himbeerrot), durch Salmiaklsg. Iridium gefällt, aus dem gekühlten Filtrat mittels HCl-Gas das Kochsalz ausgeschieden, das Filtrat verdampft, der Rückstand mit wenig W. und viel Ammoniak aufgenommen und aus der nun fast zur Trockene eingedampften Lsg. durch Erwärmen mit verd. Salzsäure das *Chloropurpureochlorid* (blaſsgelbes, krystallin. Pulver mit einem Stich ins Grünliche) ausgeschieden. Zur Bestimmung des Atomgew. des Rhodiums war der Metallgehalt maſsgebend, als Kontrolle der Zus. des Salzes wurde jedoch auch Cl u. NH_3 ermittelt. Die Reduktion zu Metall geschah durch Erhitzen des Salzes im Wasserstoffstrome (Glasrohr) bis zur mäſsigen Rotglut. Zur Bestimmung des Chlorgehaltes, resp. Ammoniaks wurde W., resp. Salzsäure vorgelegt. Der Wasserstoff wurde vor dem Öffnen der Röhre wegen der katalytischen Wirkung des reduzierten Rhodiums durch CO_2 verdrängt. In einem der zehn Versuche wurden z. B. folgende Zahlen erhalten: angewendet 1,4654 g $Rh_2(NH_3)_{10}Cl_6$; gefunden: 0,5123 g Rh = 34,960%, woraus Atomgew. = 102,746. Letzteres ergiebt sich im Mittel aus den zehn Verss. zu 102,718, oder rund 102,7. Hiermit behält Rhodium seinen Platz im natürlichen System zwischen dem Ruthenium, Ru = 101,41, und Palladium, Pd = 106,35. Es bleibt mit Iridium in einer Vertikalreihe, also einer natürlichen Gruppe, was seinem ganzen chemischen Verhalten entspricht. — Bemerkt sei noch, daſs der Berechnung des Atomgewichtes die Beziehungen als festgestellt vorausgesetzt sind:

$$Cl : O = 2{,}2159 : 1;\ N : O = 0{,}8779 : 1;\ H : O = 0{,}06265 : 1,$$

u. daſs die Reduktion der Gewichtsmengen auf absolutes Gewicht das Endergebnis nur unerheblich ändert. (A. **260.** 314—25. 18/12. [14/8.] Tübingen. Chem. Univ.-Laborat.) WACHTER.

Giambattista Franceschi, *Einwirkung von Antimonwasserstoff auf Quecksilberchlorid.* Nach der Analogie zwischen Arsen- und Antimonwasserstoff konnte man

annehmen, dafs letzterer eine ähnliche Verb. mit Quecksilber erzeugen müsse, wie sie Vf. früher (**90**. II. 900) mit Arsenwasserstoff erhalten hatte. Der weifse Nd., welcher mit Antimonwasserstoff in wss. oder alkoh. Lsg. von $HgCl_2$ erhalten wurde, besafs in der That nach der Analyse die Formel $SbHg_3Cl_4.3H_2O$, die sich auch unter Einführung eines H-Atoms $SbHg_3Cl_3H.3H_2O$ schreiben läfst. Bei längerem Kochen mit W. zerfällt die Verb. nach:

$$3(SbHg_3Cl_3H) + 3H_2O = 2SbH_3 + 2HgCl + 2Hg_2O + SbOCl + 3HCl.$$

(Or. **13**. 397—401. Dezember. 1890. Bologna. Pharmazeut. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

Theodore William Richards, *Die Analyse des Kupferbromides und das Atomgewicht des Kupfers.* Die früheren Verss. des Vfs., das Atomgewicht des Kupfers durch Bestimmung der von metallischem Kupfer ausgefällten Menge Silbers (**87**. 964. 1168. 1200) festzustellen, hatten zu Zahlen geführt (zuletzt 63,437 bezogen auf Ag = 107,66), die von den sonst angenommenen erheblich abweichen. Deshalb wollte der Vf. das Atomgewicht des Kupfers nach einer anderen Methode ermitteln u. wählte dazu die Unters. des Kupferbromides. Dasselbe wurde auf zwei Methoden hergestellt, durch Lösen von Kupferoxyd in HBr u. durch Behandlung von metallischem Kupfer mit Brom in wss. Lsg. Nur das auf dem zweiten Wege gewonnene Kupferbromid wurde für die definitiven Versuche benutzt, da das aus HBr dargestellte etwas Alkali aus den Glasgefäfsen aufgenommen hatte, die zur Reinigung der HBr mittels Destillation verwendet worden waren. Die Lsg. des Kupferbromides wurde über konz. H_2SO_4 im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur unter Vermeidung jeder Erschütterung eingeengt, und aus der dabei entstehenden übersättigten Lsg. wurde das Kupferbromid durch Umrühren ausgefällt, durch ein GOOCH'sches Filter filtriert u. mit etwas W. gewaschen. Zur Analyse wurde eine Lsg. des Kupferbromides in W. hergestellt, u. von dieser wurden gewogene Mengen zur Elektrolyse des Kupfers und zur Bestimmung des Broms durch Fällung mit Silbernitrat verwendet. Das ausgefällte Silberbromid wurde bestimmt u. gleichzeitig auch die zur völligen Fällung des Broms nötige Menge Silber, so dafs die erhaltenen Zahlen auf Brom und auf Silber bezogen werden konnten. Als Mittelwert aus acht Versuchen ergab sich das Atomgewicht des Kupfers, bezogen auf Brom = 80,007, zu 63,648, bezogen auf Silber = 108,00, zu 63,643, im Mittel also 63,645 mit einer Maximalabweichung von $\pm 0,018$. Der Gehalt von Silber im Silberbromid ergiebt sich aus diesen Verss. zu 57,448%, während er nach STAS 57,445% ist. In den früheren Verss. des Vfs. war bezogen auf Ag = 108, Cu = 63,640, im Mittel aus den drei Bestimmungsarten des Vfs. also 63,644. Daraus berechnet sich für Cu bezogen auf:

Ag = 107,93, O = 16	Ag = 107,675 (CLARKE)	Ag = 107,66	Ag = 107,06 O = 15,87
63,60	63,45	63,44	63,09.

Der Wert 15,87 für O ist der aus den neuesten Bestimmungen sich ergebende. (Proc. of the Am. Acad. of Arts and Sc. **25**; ChN. **63**. 20—23. 34—36 u. 43—44; Harvard-College. Lab. von COOKE.) BODLÄNDER.

Theodore William Richards, *Über Kupferoxybromid.* Bringt man W. mit festem, schwach basischem Kupferbromid zusammen, so scheiden sich sofort Krystalle von einem Kupferoxybromid aus. Dieselben sind anscheinend triklin u. ähneln sehr dem Atacamit, wiewohl die Zusammensetzung keine ganz analoge ist. Der Atacamit hat die Formel $3CuO.CuCl_2.4H_2O$, das Kupferoxybromid aber $3CuO.CuBr_2.3H_2O$. Die Krystalle haben smaragdgrüne Färbung u. sind in W. ganz unl.; ebenfalls unl. sind sie in den Lsgg. von Kupferbromid, u. deshalb konnte die Ggw. des basischen Salzes die Resultate der auf die Analyse des Kupferbromides gestützten Atomgewichtsbestimmung des Kupfers (vorst. Ref.) nicht beeinflussen. Ähnliche u. vielleicht iden-

tische Krystalle bilden sich, wenn man Cuprobromid unter W. langsam durch den Sauerstoff der Luft oxydieren läßt (vergl. auch **91.** I. 311.) (Proc. of the Am. Acad. of Arts and Sc. **25**; ChN. **63**. 75—76. Harvard-College.) BODLÄNDER.

Alexander Classen, *Herrn R. Schneider zur Antwort.* Vf. wendet sich gegen die von SCHNEIDER (**91.** I. 135) hinsichtlich des *Atomgewichtes des Wismutes* gebrachten Bemerkungen. Das von SCHNEIDER (1851) u. MARIGNAC (1883) gefundene Atomgewicht 208,07 mufs angezweifelt werden, da Wismut subnitricum purissimum selbst nach 16-maliger Fällung aus stark verdünnten Legg. nicht rein ist, sondern noch Blei und variable Mengen anderer Metalle enthält. Das Wismut (purissimum) des Handels enthält ganze Prozente von Kupfer, Eisen und Blei, so dafs das von SCHNEIDER durch einmalige Fällung gewonnene, basische Nitrat nicht einmal von Kupfer u. Eisen frei war. Die Reduktion mit unreinem Flufs (roher Weinstein) u. das Schmelzen in einem hessischen Tiegel verursachten aufserdem Verunreinigung von Silicium. Die vom Vf. ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen waren mit absolut reinem, auf elektrolytischem Wege abgeschiedenen Wismut ausgeführt worden, wobei die Zahl 208,90 (O = 16) (**90.** I. 853) gefunden wurde. (Jpr. [2.] **43.** 133—38. 14/1. [18/12. 90.] Aachen. Anorg. Lab. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

Th. Held, *Goldähnliche Legierung aus Kupfer und Antimon.* Die dem Vf. angeblich patentierte Legierung soll nicht nur in der Farbe, sondern auch in anderen Beziehungen Au ersetzen können, da sie, selbst längere Zeit der Einw. von NH_3 u. säurehaltiger Luft ausgesetzt, weder oxydiert wird, noch ihre Goldfarbe verändert, sich wie Au walzen u. verarbeiten läfst u., ohne Au zu enthalten, das Aussehen von echtem Au hat u. weit billiger als andere, zum Ersatze der Edelmetalle angewendeten Legierungen ist. — Man stellt dieselbe dar, indem man 100 Tle. schm., bis zu einer bestimmten Temperatur erhitztes Cu mit 6 Tln. Sb versetzt. Ist letzteres geschmolzen, so setzt man zu der M. etwas Holzkohlenasche, Mg u. $CaCO_3$ (Spat), wodurch der M. die Porosität genommen u. hohe Dichtigkeit verliehen wird. Das Metall kann nun wie Au gewalzt, geschmiedet, gehämmert u. gelötet werden, hat poliert das Aussehen von echtem Au u. dabei höhere Festigkeit als letzteres. Der Preis des Blockmetalles soll sich auf ca. 2,5 M stellen. (Metallarbeiter 1891. 26; D. **279.** 119.) HEFELMANN.

Organische Chemie.

Carl Hell u. **Mejer Wildermann**, *Über Halogenderivate des Amylens (Trimethyläthylens.* I. *Darstellung von Amylenchlorid.* Vff. bestätigen im allgemeinen BAUER's Angaben über die Einwirkung des Chlors auf Amylen (H. II. 186), konnten aber festes Trichlorpentan nicht erhalten und finden für *Chloramylen*, C_5H_9Cl, K. 92 bis 93°, für *Amylenchlorid*, $C_5H_{10}Cl_2$, K. 130—133°, K_{12}. 28—29°, für *Chloramylenchlorid*, $C_5H_9Cl_3$, K. 174—180°, K_{12}. 63—65°. Bei —17° will BAUER nur $C_5H_{10}Cl_2$ erhalten haben, wahrscheinlich lag ein Gemenge vor, da die Chloride nur sehr schwer durch fraktionierte Dest. trennbar sind. PCl_5 bildet aus Amylen nach GUTHRIE Amylenchlorid, es entsteht aber im günstigsten Falle 55% Dichlorid u. 44% Chloramylen. II. *Flüssiges Trichlorpentan* entsteht sowohl aus Chlor und Amylen, als auch aus Chloramylen u. Chlor durch Addition, ferner aus Amylenchlorid u. Chlor durch Substitution. PCl_5 wirkt auf Chloramylen erst bei Wasserbadwärme. Das Chloramylen, aus Amylen und Chlor, entsteht wahrscheinlich sekundär aus Amylenchlorid durch HCl-Abspaltung. Aus den Mengenverhältnissen des Reaktionsprod. folgt, dafs Amylenchlorid leichter HCl abspaltet, als es durch weitere Chloraufnahme in Trichlorpentan übergeht, u. ferner, dafs Chlor leichter auf Amylen als auf Chloramylen wirkt. III. Brom bildet aus Amylen aufser Amylenbromid, K. 175°, K_{12}.

61,5, K_{10}. 58°, noch Tribrompentan, K_{12}. 106°, K_{20}. 118—119°, und Tetrabrompentan, K_{12}. 148—149°, ferner Isamylbromid, aber kein Bromamylen. IV. Um zu beweisen, dafs das Tribrompropan durch direkte Substitution aus Amylenbromid entsteht, liefsen Vff. auf dem Wasserbade beide Körper wirken, also bei einer Temperatur, bei welcher das Dibromid noch nicht HBr abspaltet. (B. **24.** 216—23. 9/2. [16/1.] Stuttgart. Organ. Lab. d. techn. Hochsch.) Wagner.

Ad. Claus u. **F. von Dreden,** *LXXVII. Zur Kenntnis des Cetylalkohols.* Der Cetylaldehyd, $C_{16}H_{32}O$, von Friedau und Dollfus, welcher aus dem Cetylalkohol durch Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen soll, ist nach Vff. mehr oder weniger unreiner Cetylalkohol, da bei dieser Oxydation ein Aldehyd überhaupt nicht erhalten werden kann. Wird die Oxydation des Cetylalkohols mit Chromsäure (berechnet auf 1 Atom Sauerstoff) in Eg.-Lsg. ausgeführt, so wird genau die Hälfte des A. zu Palmitinsäure oxydiert, während die andere Hälfte unverändert bleibt, was beweist, dafs hierbei der intermediär gebildete Aldehyd leichter weiter oxydiert wird, als seine eigene Entstehung durch Oxydation erfolgt. — Durch Einw. von trockenem Chlorgas auf die Lsg. des Cetylalkohols in Chlf. bildet sich ein gechlorter Aldehyd, das Cetylchloral, $C_{16}H_{20}Cl_{12}O$ (Zers. ca. 140° unter Schwärzung etc., hellgelbes, durchsichtiges, dickflüssiges Öl, stechender Geruch, kratzender Geschmack). Das Cetylchloral bildet a. mit W. das Cetylchloralhydrat, $C_{16}H_{20}Cl_{12}O.H_2O$, krystallinische Massen aus Ä. etc.; b. mit A. das Alkoholat, $C_{16}H_{20}Cl_{12}O.C_2H_5OH$, krystallinisch, ll. in Ä. etc.; c. mit Ammoniak eine Substanz ähnlich dem Acroleïnammoniak. — Salpetersäure giebt mit Cetylalkohol bei vorsichtiger Oxydation wesentlich *Cetylnitrat*, bei energischer Rk. vorzüglich Pimelin-, Sebacin- und Korksäure. — Schliefslich bemerken Vff., dafs bei Wiederaufnahme der Einw. von HNO_3 auf die Palmitinsäure es gelungen ist, in der Rk. von Salpetersäure in Eisessiglsg. das Mittel zu finden, um die so lange gesuchten Verbb. von der Zus. der Nitroderivv. dieser höheren Fettsäuren darzustellen, worüber demnächst Mitteilung erfolgt. (Jpr. [2.] **43.** 148—53. 14/1. Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

K. Auwers, *Über Synthesen alkylierter Tricarballylsäuren und anderer mehrbasischer Fettsäuren. (Vorläufige Mitteilung.)* Aus α-Bromisobuttersäureester und Natriummethylmalonsäureester entsteht ein Tricarbonsäureester, der bei der Verseifung statt der erwarteten Trimethylbernsteinsäure die s-α-α-Dimethylglutarsäure liefert. Verf. hatte zur Erklärung angenommen, dafs aus α-Bromisobuttersäureester zuerst Methakrylsäureester entstände, und dieser nach:

$$CH_3.CNa{<}{COOC_2H_5 \atop COOC_2H_5} + {CH_2 \atop \| \atop C}{<}{COOC_2H_5 \atop CH_3} = \begin{array}{c} CH_3{-}C(COOC_2H_5)_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3{-}CNa{-}COOC_2H_5 \end{array}$$

sich mit Natriummethylmalonsäureester vereinige, u. berichtet über Vers. zur Kombination ungesättigter Säureester mit Natriumacetessigestern u. Natriummalonsäureestern. Dafs diese Verbb. sich vereinigen, hat übrigens schon Michael (**87.** 714) gefunden.

Vf. erhielt aus Crotonsäureester u. Natriummalonsäureester *β-Methylglutarsäure.* Äthylbernsteinsäure, welche auch hätte entstehen können, wurde nicht aufgefunden, es war also die Anlagerung nur so erfolgt, dafs das Natrium an das carboxylierte Kohlenstoffatom tritt.

Dies stimmt mit Michael's „positiv negativem“ Salze (**88.** 1202). Fumarsäureester verbindet sich mit Natriummalonsäureester und dessen substituierten zu Tricarballylsäure, bez. alkylsubstituierten Tricarballylsäuren. Letztere sind schwierig zu reinigen, vermutlich liegen Gemische von stereochemisch isomeren Verbb. vor.

Bemerkenswert ist die Verschiedenheit der *Campheronsäure*, die BREDT als Isopropyltricarballylsäure betrachtet, von dieser jetzt synthetisch gewonnenen Säure, insofern schon OSTWALD aus dem Leitvermögen nachgewiesen, daſs Camphoronsäure keine dreibasische Säure sein könne.

Auch Säuren mit mehr als drei Carboxylen konnten erhalten werden, so die Tetracarbonsäure $CH_2(COOH).CH(COOH).CH(COOH).CH_2(COOH)$, aus Natriummalonsäureester u. Aconitsäureester sowohl, als auch aus Fumarsäureester u. Äthenyltricarbonsäureester. Wahrscheinlich ist diese Säure schon von BISCHOFF **88**. 1171 aus Butonhexacarbonsäureester neben einer isomeren erhalten. (B. **24**. 307—14. 9/2. [30/1.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

J. Volhard, *Darstellung von Brenzschleimsäure aus Furfurol.* Man oxydiert Furfurol mit Permanganat in alkal. Lsg. unter starker Kühlung, so daſs die Temperatur niemals 20° übersteigt, kocht nach beendeter Rk. auf, filtriert, wäscht mit h. W., dampft ein, übersäuert mit HCl u. schüttelt mit Ä. aus. Von der nach der Gleichung $C_5H_4O_2 + O = C_5H_4O_3$ berechneten Menge Brenzschleimsäure wurden in vier Verss. 74,0—79,5% erhalten. Zur vollständigen Reinigung der Säure dient Sublimation, am besten in einem Strome stark verd. erhitzter Luft; $K._{50-60}$ ist 130—140°, F. 132°. (A. **261**. 379—80.) BODLÄNDER.

C. Avenarius, *Umlagerung von Alkylthiosinaminen uud Alkylallylsulfosemicarbaziden in isomere Basen.* Vf. beschreibt einige neudargestellte Thiosinamine u. die Umlagerungsprodd. (GABRIEL **89**. II. 684, **90**. I. 258, PRAGER **90**. I. 35) dieser u. anderer Thiosinamine.

Methylthiosinamin, $CH_3.NH.CS.NH.C_3H_5$, F. 46°, swl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., *Äthylthiosinamin*, $C_6H_{12}N_2S$, Tafeln, F. 41°, swl. in W., ll. in A., Ä., Bzl.; *Propylthiosinamin*, $C_7H_{14}N_2S$, Tafeln, F. 61°; *Amylthiosinamin*, $C_9H_{18}N_2S$, Öl; *Piperylthiosinamin*, $C_9H_{16}N_2S$, Öl. Die Umlagerung in Pseudothiosinamine geschieht mit rauch. HCl bei 100° nach:

$$\begin{array}{l}CH_2{:}CH \quad\quad S\\ \;| \quad\quad\quad\quad \| \\ CH_2.NH.C.NH.R\end{array} + HCl = \begin{array}{l}CH_3.CHCl\;\; SH\\ \;| \quad\quad\quad\quad | \\ CH_2.N{:}C.NH.R\end{array} =$$

$$\begin{array}{l}CH_3.CH\!-\!S\\ \;|\quad\quad\quad\; >C.NH.R\\ CH_2\!-\!N\end{array} + HCl.$$

Methyl-ψ-thiosinamin, $C_5H_{10}N_2S$, Nadeln aus Lg., F. 57°; *Äthyl-ψ-thiosinamin*, $C_6H_{12}N_2S$, Nadeln aus Lg., Pikrat, $C_{12}H_{15}N_5O_7S$, goldgebe Nädelchen, F. 143°; *Propyl-ψ-thiosinamin*, $C_7H_{14}N_2S$, Öl, K. 237°; *Amyl-ψ-thiosinamin*, $C_9H_{18}N_2S$, F. 32°, K. 267°; *Diäthyl-ψ-thiosinamin*, $C_8H_{16}N_2S$, Öl, K. 226°, $(C_8H_{16}N_2S)_2HPtCl_6$, F. 160°; *Piperyl-ψ-thiosinamin*, $C_9H_{16}N_2S$, Öl, K. 217°, leicht flüchtig mit Wasserdampf, Pikrat, $C_{14}H_{17}N_5SO_7$, F. 112°, Jodmethylat, $C_9H_{16}N_2S.JCH_3$, F. 67°, ll. in W. etc., unl. in Ä., bei der Oxydation des Piperonyl-ψ-thiosinamins entstand β-Methyltaurin.

Durch Erhitzen der Äthylbase mit Jodäthyl wurde die oben beschriebene Diäthylbase erhalten. Da dieser die Formel I zukommt, muſs die Äthylbase u. ebenso entsprechend die andere Formel II, nicht Formel III, haben.

$$\text{I}\quad \begin{array}{l}CH_3.CH\!-\!S\\ \;|\quad\quad\quad\; >C.N(C_2H_5)_2\\ CH_2\!-\!N\end{array} \qquad\qquad \text{II}\quad \begin{array}{l}CH_3.CH\!-\!S\\ \;|\quad\quad\quad\; >C.NH.C_2H_5\\ CH_2\!-\!N\end{array}$$

$$\text{III}\quad \begin{array}{l}CH_3.CH\!-\!S\\ \;|\quad\quad\quad\; >N.C_2H_5\\ CH_2\!-\!NH\end{array} \qquad\qquad \text{IV}\quad \begin{array}{l}CH_3.CH\!-\!S\\ \;|\quad\quad\quad\; >C.NH.NH.C_6H_5.\\ CH_2\!-\!N\end{array}$$

Weiterhin beschreibt Verf. *Phenylallylsulfosemicarbazid*, C_6H_5.NH.CS.NH.NH. C_6H_5, Nadeln aus A., F. 118°, unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., Lg., Chlf., CS_2; *o-Tolylallylsulfosemicarbazid*, $C_{11}H_{15}N_3S$, Nadeln aus A., F. 105°; *p-Tolylallylsulfosemicarbazid*, $C_{11}H_{15}N_3S$, Nädelchen, F. 128°; *β-Naphtylallylsulfosemicarbazid*, $C_{14}H_{15}$... F. 155°. Durch Umlagerung wurden erhalten: *Phenylpropropylen-ψ-sulfosemicarbazid* (IV), Blättchen aus Lg., F. 93°, $C_{10}H_{13}N_3S$.HCl, F. 202°, Pikrat, $C_{16}H_{16}N_6SO_7$, wl., F. 167°; *o-Tolyl-propylen-ψ-sulfosemicarbazidpikrat*, $C_{17}H_{18}N_6SO_7$; *p-Tolylpropylen-ψ-sulfosemicarbazid*, $C_{11}H_{15}N_3S$, Nadeln aus A., F. 133°; *β-Naphtylpropylen-ψ-sulfosemicarbazid*, $C_{14}H_{15}N_3S$, F. 160°. Bei der Oxydation der Phenylbase entstand *β*-Methyltaurin, wodurch bekanntlich (**89**. II. 684) die Ringbildung bewiesen ist. (B. **24**. 260—71. 9/2. [26/1.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

Adolphe Renard, *Trithienyl*. Man erhält diese Substanz, indem man ein Gemenge von Schwefel- u. Benzoldampf durch eine lebhaft glühende Röhre hindurchgehen läfst. Dabei entwickelt sich H_2S u. Schwefelkohlenstoff, und in der Vorlage setzt sich Schwefel u. eine bräunliche Fl. ab. Letztere zerfällt bei der fraktionierten Dest. in Benzol u. ein gelbes, bald erstarrendes Prod., das, aus A. umkrystallisiert, das *Trithienyl* bildet. Die Mutterlaugen enthalten ein Derivat des Trithienyls, auf welches Vf. später zurückkommen wird. Das Trithienyl bildet gelbliche Nadeln, welche bei 147° schm. u. bei 357° sd., l. in Bzl., Ä. u. Chlf., weniger l. in A., Essigsäure u. PAe. Schwefelsäure färbt die Substanz in der Kälte rötlich, in der Wärme entsteht eine anfangs violette, dann blaue Lsg., aus welcher beim Verd. Trithienyl unverändert wieder ausfällt. Die Zus. desselben entspricht der Formel C_4H_3S—C_4H_2S—C_4H_3S, DD. 8,6 (ber. 8,68). Durch rauchende Salpetersäure wird es in $C_{12}H_8S_3O_3$ verwandelt, das man auch durch Einw. von Chromsäure auf die essigsaure Lsg. erhält. Brom und Schwefelsäure bilden Additions- und Substitutionsprodukte. *Trithienylhexabromid*, $C_{12}H_8S_3Br_6$, schwarzes, amorphes, sehr unbeständiges Pulver, welches sich unter Bromverlust in Trithienyl zurückverwandelt. *Trithienyltribromid*, $C_{12}H_5Br_3S_3$, feine, bei 282° schm. Nadeln, ll. in Bzl., CS_2, Chlf., wl. in Essigsäure, unl. in Ä. u. A. *Trithienyltrisulfosäure*, $C_{12}H_5(SO_3H)_3S_3$, bildet ein nicht krystallisierendes Ca-Salz, aufserdem besteht noch eine Verb. $C_{12}H_8S_3O_4$, welche krystallisiert. (Cr. **112**. 49—50. [5/1.*].) SACHS.

E. W. Allen und **B. Tollens**, *XV. Über Holzzucker (Xylose) und Holzgummi (Xylan).* Xylose, $C_5H_{10}O_5$, bildet mit der Arabinose die Gruppe der Pentaglykosen (WHEELER u. TOLLENS). Die dieselben liefernden Materialien: „Stroh, Luffa, Kirschenholz, Rübenschnitzel" zeigen die Pentaglykosenrk., d. h. einerseits Bildung von Furfurol bei der Dest. mit verd. Säuren, andererseits Rotfärbung beim Erwärmen mit Phloroglucin u. Salzsäure (**90**. I. 469). Ferner zeigen Holz u. ähnliche Materialien beim Betupfen mit der HCl-Lsg. von Phloroglucin in der Kälte die Ligninrk. 1. *Holzgummi (Xylan) und Xylose aus Stroh*, 650 g von den Ähren befreites Weizenstroh wurde zunächst mit Ammoniak (2%ig) digeriert, dann mit Natronlauge (4 bis 5%ig) bei Zimmertemp. behandelt und aus der dunkelbraunen Fl. der Gummi (hellgelb) mit A. niedergeschlagen (Ausbeute 16,2% des Strohs). Der Gummi zeigt Pentaglykosenrk., keine Ligninrk. in der Kälte und dreht polarisiertes Licht links: $[\alpha]_D = -84,1°$. Andere Stoffe als Pentaglykosen waren im Strohgummi nicht nachzuweisen. Die aus letzterem durch Erhitzen mit Schwefelsäure gewonnene Xylose (schneeweifser Zucker) dreht rechts: $[\alpha]_D = +19,51°$, das aus dem Zucker mit Phenylhydrazin erhaltene *Xylosazon* (F. 160—161°) dagegen links: spezifische Drehung $[\alpha]_D = -43,36°$ (übereinstimmend mit E. FISCHER). Die Drehung war nach mehr als einer Woche noch dieselbe, was mit E. FISCHER's Angaben nicht stimmt. 2. *Xylose aus Kirschenholz*. Bereitung wie aus Stroh. Der Gummi war schokoladenbraun, der weifse Zucker zeigte die spezifische Drehung $[\alpha]_D = +19,3°$. Da aus dem Gummi

welchen die Kirschbäume in der Natur liefern, durch Erhitzen mit Schwefelsäure Arabinose hergestellt wird, so muſs bei den Vorgängen des Gummiflusses der Kirschbäume die Xylosegruppe in die Arabinosegruppe übergehen, wenn nicht Verschiedenheiten zwischen verschiedenen Kirschbäumen, resp. Gummisorten existieren. 3. *Gummi und Pentaglykosen aus Luffa.* Der Luffaschwamm, die isolierten Gefäſsbündel der mit W. macerierten Frucht der Luffa cylindrica (Cucurbitacee), lieferte einen Gummi, dessen Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -69,23^\circ$ mit dem des Buchenholzgummis übereinstimmt. 4. *Arabinose aus Rübenschnitzeln.* Man wendet am besten die Kalkextraktion statt der Natronextraktion an oder hydrolysiert direkt mit $5^0/_0$ iger Schwefelsäure. Der gewonnene Zucker war Arabinose, wie sich aus der Drehung $[\alpha]_D = +103,12^\circ$ u. aus dem Verhalten des Osazons (F. gegen 159°, spez. Anfangsdrehung $+18,90^\circ$, Drehung allmählich verschwindend) ergiebt; daher liefern die Rübenschnitzel auch kein Holzgummi, sondern SCHEIBLER's Metapectinsäure. 5. *Über das Holzgummi (Xylan) und sein Verhalten zur Ligninrk.* Da bei wiederholtem Ausziehen von Stroh etc. mit Natronlauge die Ligninrk. schwächer wird, so scheint ein Zusammenhang zwischen letzterer und dem Extrahieren von durch Weingeist fällbarer Substanz, welche rote Xyloserk. mit dem heiſsen Phloroglucinreagens giebt, zu bestehen. Xylose, Arabinose, Holzgummi geben jedoch die Rk. mit Phloroglucinreagens in der Kälte nicht, so daſs wahrscheinlich eine andere durch NaOH extrahierbare, durch A. nicht fällbare Substanz die Ligninrk. bewirkt. Die bei der Xyloserk. (resp. Arabinoserk.) in der Wärme sich bildende kirschrote Fl. zeigt im Spektrum einen deutlichen dunklen Streifen neben dem Gelb im anfangenden Grün, ziemlich in der Mitte zwischen D u. E, bei der kalten Ligninrk. tritt kein Streifen auf. — Mit einer salzsauren Lsg. von Orcin geben Xylose u. Arabinose beim Erwärmen rötliche Fl., dann violettblaue Trübung, dann Ausscheidung von blaugrünen Flocken, welche sich in A. blaugrün, resp. gelbgrün lösen. Die Lsg. zeigt im Spektrum einen schwarzen Streifen zwischen C u. D im Orange. — Das Orcinreagens färbt Holz etc. beim Betupfen in der Kälte blauviolett. (A. **260**. 289—306. 18/12. [21/8.] 90. Göttingen. Agrik.-chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

E. W. Allen u. **B. Tollens**, *XVI. Über die Xylonsäure.* Wie die von WHEELER und TOLLENS durch Oxydation der Xylose mit Salpetersäure (D. 1,2) erhaltene zweibasische Trihydroxyglutarsäure mit der aus Arabinose auf analoge Weise erhaltenen Säure isomer zu sein scheint, so war auch Isomerie bei Xylonsäure u. Arabonsäure zu erwarten. Zur Bereitung der Xylonsäure lieſsen Vff. Xylose (6 g), W. (30 g) und Brom (12 g) bei Zimmertemp. im Kölbchen aufeinander einwirken. Der Bromüberschuſs wird durch Erwärmen verjagt, HBr durch Blei- und Silbercarbonat entfernt, letztere durch Schwefelwasserstoff. Das durch Kochen mit Calciumcarbonat etc. dargestellte *xylonsaure Calcium*, $(C_5H_9O_6)_2Ca$, krystallisiert im Gegensatz zu dem arabonsauren Calcium nicht; ebenso nicht das Zinksalz und das Silbersalz. Das *xylonsaure Strontium*, $(C_5H_9O_6)_2Sr + 6H_2O$, ein krystallinisches Salz, unterscheidet sich von dem arabonsauren Strontium im Krystallwassergehalt, in der Krystallisationsfähigkeit u. in dem Drehungsvermögen. Xylonsaures Strontium ($[\alpha]_D = +12,14^\circ$), arabonsaures Strontium ($[\alpha]_D = +1,96^\circ$. Die Polarisation der Säuren selbst ergab für: Xylonsäure $[\alpha]_D = +17,48^\circ$), für Arabonsäure $[\alpha]_D = -45,86^\circ$. Beide Säuren sind daher isomer. (A. **260**. 306—13. 18/12. [21/8.] 90. Göttingen. Agrik.-chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

C. Tanret, *Lävosin.* Die Zus. dieses aus Getreidekörnern (Weizen, Gerste) dargestellten Kohlehydrats ist $C_{48}H_{40}O_{40}$ (nach der RAOULT'schen Gefriermethode), es ist weiſs, amorph, fast geschmacklos, in W. sll., in schwachem A. l., schm. bei 160°, D. 1,62, $[\alpha]_D = -36^\circ$, die Lsg. zeigt keine Birotation und ändert das Drehungsvermögen unter dem Einflusse der Temp. nicht. Das Lävosin reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht, gärt nicht mit Hefe, wird von Diastase nicht verändert, durch sehr

geringe Mengen von Säuren, ja schon durch längeres Erhitzen mit W. auf 100° wird es in ein Gemenge von Zuckerarten ($[\alpha]_D = -76°$) verwandelt, aus welchem sich ungefähr 75% Lävulose gewinnen läfst, während der Rest aus einer schwach rechtsdrehenden Glykose besteht. Mit Basen bildet das Lävosin Verbb., von welchen Vf. die folgenden beschreibt: $C_{48}H_{86}Ba_4O_{40}$, unl. in überschüssigem Barytwasser, durch W. in eine andere Verb., $C_{48}H_{88}Ba_2O_{40}$, dissociiert. Mit CaO entsteht $C_{48}H_{88}Ca_2O_{40}$, mit PbO bildet sich $C_{48}H_{86}Pb_4O_{40}$ oder $C_{48}H_{84}Pb_6O_{40}$. Mit Essigsäureanhydrid bildet sich je nach Umständen $[C_{12}H_4O_4(C_4H_4O_4)_3]_4$ oder $[C_{12}H_2O_2(C_4H_4O_4)_4]_4$. Mit Jod färbt sich Lävosin nicht, mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure ohne Schleimsäure. (Cr. **112**. 293—95. [2/2.*].) SACHSSE.

Richard Anschütz und **Wilhelm Berns**, *Beiträge zur Kenntnis der Diäthylcarbobenzonsäure.* Nach der Vorschrift von LIMPRICHT und SCHWANERT wurde die *Diäthylcarbobenzonsäure* aus Desoxybenzoin dargestellt; die Analyse der destillierten und aus A. umkrystallisierten Säure bestätigte die von LIMPRICHT und SCHWANERT angegebene Formel $C_{18}H_{18}O_2$, wodurch sich das früher von den Vff. erhaltene Resultat (**87**. 758) korrigiert. Die Säure enthält keine Carboxylgruppe, verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin oder Essigsäureanhydrid und geht bei Behandlung mit A. u. HCl in *Diäthylcarbobenzonsäureäthyläther*, $C_{20}H_{22}O_2$, über, eine Fl. vom K_{11}. 207—209°. Die Säure giebt bei Erhitzung mit HJ und amorphem Phosphor eine isomere Verbind. vom F. 132—134°, die *Isodiäthylcarbobenzonsäure.* Beim Kochen der Säure mit HNO_3, D. 1,18, entsteht eine bei 120° schm. Verb. $C_{18}H_{16}O_3$.

Beim Schmelzen von Diäthylcarbobenzonsäure mit Kalihydrat entstand ein Säuregemisch, aus dem die von ZAGOUMENNY beschriebene *Diäthylbenzoësäure*, $C_{11}H_{14}O_2$, K_{15}. 176,5°, isoliert wurde; dieselbe wird durch Permanganat zu Benzoësäure oxydiert u. ist demnach eine Phenylvaleriansäure. Ihr Äthyläther, $C_{13}H_{18}O_2$, ist eine Fl. vom K_{15}. 144—146°, das Chlorid, $C_{11}H_{13}O.Cl$, hat K_{11}. 129—131°. Das Anilid, $C_{17}H_{19}NO$, F. 101—102°, krystallisiert nach JANDER (unter Leitung von HINTZE, Breslau) rhombisch; a : b : c = 0,68451 : 1 : 0,60844, und unterscheidet sich dadurch von dem Anilid der von BAEYER und JACKSON dargestellten Phenyläthylpropionsäure, $C_6H_5.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$, welches nach JANDER monoklin krystallisiert, a : b : c = 0,81716 : 1 : 1,1885, β 70° 28'. F. dieses Anilides ist 88—89°, K_{24}. des Chlorides der Phenyläthylpropionsäure 145—150°, K_{18}. der Säure selbst 172—174°. Ebenso wenig wie mit der Phenyläthylpropionsäure von BAEYER u. JACKSON ist die Diäthylbenzoësäure aus Diäthylcarbobenzonsäure mit der n-Phenylvaleriansäure derselben Autoren identisch, da diese ein fester Körper vom F. 58—59° ist. — Da gleichzeitig mit der Bildung von Diäthylcarbobenzonsäure sich Desoxybenzoin durch Oxydation von A. zu Toluylenhydrat reduziert, so kann vielleicht die Entstehung der Säure als Kondensationsprod. des Desoxybenzoins mit 2 Mol. Aldehyd gedeutet werden:

$$C_{14}H_{12}O + 2C_2H_4O - H_2O = C_{18}H_{18}O_2.$$

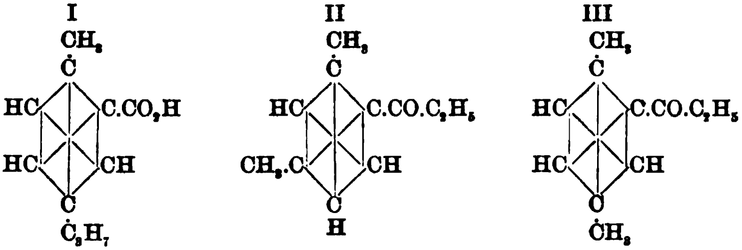
(A. **261**. 298—309. Bonn.) BODLÄNDER.

Carl Böttinger, *Zur Oxydation der Gallussäure.* Bei der Oxydation der Gallussäure mit Kupfersulfat in alkal. Lsg. entstehen Produkte, welche zum Teil noch in sehr naher Beziehung zu ihr stehen, oder deren Auftreten beweist, dafs mit der Zufuhr von Sauerstoff auch eine Anlagerung von W. erfolgt. Zur Oxydation wurde Kupfersulfat (1,5 kg) in einem kupfernen Kessel in 3 l sd. W. gelöst, eine Lsg. von Gallussäure (150 g in 3 l sd. W.) u. Natronlauge (1800 ccm, D. 1,28) hinzugefügt u. gekocht (1/2 Stde.). Als Oxydationsprodukte wurden erhalten: 1. Wahrscheinlich *Ameisensäure*, in geringer Menge, 2. *Essigsäure*, 3. *Oxalsäure*, 4. *Galsäure*, $C_{14}H_{12}O_{12}$ oder $C_{14}H_{14}O_{12}$, eine dreibasische, dunkelgefärbte Säure, unl. in verd. Salzsäure, kaum l. in k. W., ll. in h. W., Ammoniak, A., unl. in Ä., Chlf. Leimlsg. fällt die Gal-

säure nicht aus wss. Lsg., dagegen geben Ndd. Metallsalze, z. B. $BaCl_2$, $CaCl_2$, $CuSO_4$. — Derivate der Galsäure: a. *Bleisalz*, $C_{14}H_9pb_3O_{12}$, pulveriger Nd., b. *Bariumsalz*, $C_{14}H_9ba_3O_{12} + 2H_2O$, brauner, voluminöser Nd., c. Bromderivat, $C_{14}H_8Br_2O_{12} + 4H_2O$, braunes Pulver, ll. in A., l. in h. W., d. Phenylhydrazinverb., in W. unl., braune Substanz, wl. in h. Essigsäure, ll. in Ammoniak und Alkali. Die Galsäure wird durch Natriumamalgam in einen Silbernitrat reduzierenden Körper umgewandelt. 5. Ein dem Bernsteinsäureanhydrid isomerer Körper von wahrscheinlich der der Carboxytritarsäure an der Seite stehenden Konstitution $CH_2—CH_2—CO—CO$ (mit O-Brücke) (F. 90°, zähe Masse, zerfließt unter Wasseraufnahme an der Luft. Die Substanz liefert Salze der Formel $(C_4H_3O_3)_2R$ (R = zweiwertiges Metall) u. ein basisches Barytsalz. Das Barytsalz, $C_8H_6BaO_6 + 1^1/_2H_2O$, zeigt, wie das Kalksalz, $C_8H_6CaO_6 + 2H_2O$, resp. $2^1/_2H_2O$, die Eigenschaft, sich beim Kochen der wss. Lsg. abzuscheiden. (A. **260**. 337—48. 18/12. [12/9.] 90. Worms.) WACHTER.

Ad. Claus, *LXXVI. Zur Kenntnis der gemischten fettaromatischen Ketone und ihrer Oxydation durch Kaliumpermanganat.* (Forts. von **91**. I. 61.) Das Keton sowohl wie die Glyoxylsäure werden leicht über die Monocarbonsäure hinaus zu Methylisophtalsäure (F. 332°) oxydiert, welche leichte Oxydationsfähigkeit der intermediären Cymylcarbonsäure wohl ihren Grund darin hat, daſs für die Oxydation zwei günstige Bedingungen, nämlich die längere Seitenkette u. die m-Stellung zur COOH-Gruppe vorhanden sind. Die *p-Cymylcarbonsäure (2-Methyl-5-propylbenzoësäure)* (I)

I II III



(F. 69°, farblose Nädelchen aus h. W. oder A.) erhält man nur durch langsame Oxydation der Cymylglyoxylsäure mit angesäuerter Permanganatlsg. u. sofortige Entfernung des Prod. mit Wasserdampf. — VII. *Äthyl-m-xylylketon* (A. JAQUET) (II) (K. 238—239°, unkorr., farblose, lichtbrechende Fl. von arom. Geruche. unl. in W., ll. in A., Ä. etc.), nach der gewöhnl. Methode erhalten. Dieses Keton liefert das *Phenylhydrazid* (F. 126°, farbl. Blättchen, ll. in sd. W., A., Ä.) u. wird durch Permanganat zu *m-Xylyl-α-ketoncarbonsäure*, $C_8H_9.CO.CO_2H$ (B. **19**. 231) neben *m-Xylylcarbonsäure*, nicht aber zu der entsprechenden β-Ketoncarbonsäure oxydiert. Beide Säuren werden durch ihre Bariumsalze, resp. Calciumsalze getrennt, indem die Salze der α-Ketoncarbonsäuren schwerer l. sind, als die der entsprechenden Benzoësäuren. Salze: a. *Bariumsalz*, $(C_{10}H_9O_3)_2Ba + 2H_2O$, weiſse Warzen aus Blättchen oder Nädelchen; b. *Calciumsalz*, $(C_{10}H_9O_3)_2Ca + 4^1/_2$, resp. $2H_2O$, farbl. Nadeln; c. *Natriumsalz*, aus wss.-alkoh. Lsg. mit 6 Mol. H_2O, aus W. mit $1^1/_2$ Mol. W. in seideglänzenden Blättchen krystallisierend. Die *m-Xylylglyoxylsäure*, $C_{10}H_{10}O_3$, selbst wurde bald mit (1 H_2O; F. 53—54°, flache Prismen), bald ohne Krystallw. erhalten. Sie stellt, aus den Salzlsgg. in der Kälte gefällt, zunächst ein Öl, dann eine Krystallmasse (F. 85°) dar. Die m-Xylyl-α-ketoncarbonsäure wird durch Natriumamalgam zu *m-Xylyloxyessigsäure*, $(CH_3)_2^{2.4}.C_6H_3.C^1H.OH.CO_2H$ (F. 119°, farbl. Rhomboeder aus h., wss. Lsg.) reduziert. — VIII. *Äthyl-p-xylylketon*, *Propiono-p-xylon* (III), welches Vf. u. FICKERT schon früher (B. **19**. 3183) beschrieben, wird durch Permanganat entgegen der früheren Angabe zu *p-Xylyl-α-ketoncarbonsäure*, $C_8H_9.CO.$

CO_2H, u. nicht zu β-Ketoncarbonsäure oxydiert. Die Identität dieser p-Xylylglyoxylsäure mit der aus dem Methyl-p-xylylketon erhaltenen Ketonsäure bewies Vf. durch Überführung derselben in *p-Xylyloxyessigsäure (2,5-Dimethylmandelsäure)*, $(CH_3)_2C_6H_3-CH.OH-CO_2H$ (F. 114°, unkorr., farbl. Nadeln u. Prismen aus Lg., Chlf., ll. in h. W., A., Ä., Chlf., Eg.) mittels Natriumamalgam. (Forts. folgt.) (Jpr. [2.] **43.** 138—47. 14/1. Freiburg i/B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Édouard Grimaux, *Reaktion der Oxyalkylderivate des Dimethylanilins.* Läfst man auf Oxyäthyldimethylanilin oder Dimethyl-m-phenetidin Kohlenoxychlorid, $COCl_2$, bei Ggw. von Chloraluminium einwirken, so bildet sich ein schön blauer Farbstoff, während Dimethylanilin unter denselben Bedingungen krystallisiertes Violett liefert. Nach den gewöhnlichen Reinigungsmethoden gereinigt, besitzt das Blau ein starkes Färbevermögen und färbt Seide rein blau, Wolle und Baumwolle nach Tanninbeize. Erhitzt man das Blau mit konz. Schwefelsäure auf 100°, so verwandelt es sich in eine rote fluoreszierende Substanz, welche wenig Glanz hat u. dem Farbstoff ähnelt, den man durch Erhitzen von Dimethyl-m-amidophenol mit Entwässerungsmitteln erhält. Obgleich das Blau nicht analysiert wurde, mufs man es doch als ein Hexamethyl- u. Trioxyäthylderivat des Fuchsins von beistehender Formel ansehen, analog dem krystallisierten Violett.

$$CCl\left[C_6H_3<{N(CH_3)_2 \atop OC_2H_5}\right]_3$$

Die Einführung der OC_2H_5-Gruppen hat dieses in einen blauen Farbstoff umgewandelt. Diesen Einflufs der Oxyalkylgruppen hat A. W. HOFMANN bereits an anderen Beispielen hervorgehoben. Die vorstehende m-Base giebt ein Nitrosoderivat, welches sich in den meisten Rkk. wie Nitrosodimethylanilin verhält. Es liefert Oxazine mit Gallussäure, Tannin, Pyrogallol, Orcin, Resorcin etc., Eurhodine mit den m-Diaminen und ein Indophenol mit α-Naphtol. Es unterscheidet sich aber darin, dafs es mit dem α-Naphtol kein dem Meldolablau analoges Blau giebt, und dafs es kein Derivat giebt, welches dem Methylenblau vergleichbar ist.

Die m-Base giebt ferner folgende Rkk.: mit Phtalsäureanhydrid allein keine Rk., mit diesem u. Chlorzink oder Schwefelsäure, Bildung eines roten fluoreszierenden Farbstoffes, der mit dem Rhodamin identisch zu sein scheint. Mit Arsensäure, Rosafarbstoff, welcher kein Oxydationsprod., sondern das Resultat der Bildung u. Kondensation von Dimethyl-m-amidophenol zu sein scheint. Mit Phtalylchlorid, Bildung einer grünen M., die dem Phtalgrün, dem Derivat des Dimethylanilins gleicht. Mit Dimethyl-m-amidobenzoylchlorid erhitzt, blauer Farbstoff, mit Chlf. u. Soda Rosafärbung, mit dem Chlorid der phenylschwefligen Säure gelinde erhitzt, heftige Rk. mit vorübergehender Bildung einer blauen Verb., die rasch in Gelb übergeht. Mit Benzaldehyd und Chlorzink und mit Phenylchloroform hat man dieselbe Bildung von Farbstoffen.

Die o-Base, mit welcher anderweite Verss. angestellt wurden, war das bei 210 bis 212° sd. Dimethyl-o-anisidin. Dasselbe verhält sich ganz anders wie die m-Base und giebt mit $COCl_2$ und den meisten der oben genannten Reagenzien keine Farbstoffe, mit Na-Nitrit entsteht kein dem Nitrosodimethylanilin vergleichbares Nitrosoderivat. Bei Einw. von Arsensäure bei 175° oder von Phenylschwefligsäurechlorid auf die o-Base erhält man einen blauen Farbstoff, der auch entsteht, wenn man das Chlorhydrat der Base allein auf 175—180° erhitzt. Weder die m-, noch die o-Base geben mit Kupferchlorid Farbstoffe, welches Dimethylanilin so leicht in Pariser Violett verwandelt. Aus diesen Unterss. folgt also, dafs die Einführung der OR-Gruppe in das Dimethylanilin nicht allein die ganze Reaktionsfähigkeit desselben ändert, sondern dafs auch ein grofser Unterschied besteht, je nachdem die OR-Gruppe zur $N(CH_3)_2$-Gruppe eine o- oder m-Stellung einnimmt. (Cr. **112.** 290—92. [2/2.*].) SACHSSE.

Richard Anschütz und **Heinrich Weyer**, *Über die Einwirkung von Anilin auf Arsenchlorür und Arsenbromür.* Mit Anilin reagiert Arsentrichlorid verschieden,

je nachdem ein Überschuſs des einen oder des anderen Körpers zugegen ist. Bringt man gleiche Moleküle Arsentrichlorid und Anilin in äther. oder Chloroformlsg. zusammen, so scheidet sich die Hälfte des angewandten Anilins als Chlorhydrat ab, u., in der Lsg. ist *Arsenanilidodichlorid* enthalten, das sich nach der Gleichung bildet:

$$As\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases} + 2NH_2C_6H_5 = As\begin{cases}NH.C_6H_5\\Cl\\Cl\end{cases} + NH_2.C_6H_5.HCl.$$

Gelbe Krystalle, die bei 87—88° zu einer klaren, bei höherer Temperatur sich zersetzenden Fl. schmelzen, ll. in Ä. u. Chlf., wl. in Bzl.; an feuchter Luft findet Zers. unter Bildung von HCl, As_2O_3 u. Anilinchlorhydrat statt. Läſst man Arsenchlorür auf überschüssiges Anilin einwirken, so entsteht neben Anilinchlorhydrat *Arsendianilidomonochlorid*, $As\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\\Cl\end{cases}$, F. 127—128°, wl. in k. Ä. u. Chlf., unl. in Bzl., zl. in h. Ä., h. Chlf. u. Xylol, ll. in Anilin.

In ähnlicher Weise giebt Anilin mit Arsentribromid *Arsenanilidodibromid*, $AsBr_2NH.C_6H_5$, F. 111—113°, und *Arsendianilidomonobromid*, $AsBr(NH.C_6H_5)_2$, das sich bei 170—180° zers. Die erstere Verb. setzt sich mit Natriumalkoholaten unter Bildung von Estern der monoanilidoorthoarsenigen Säure nach der Gleichung um:

$$As\begin{cases}NH.C_6H_5\\Br\\Br\end{cases} + 2NaOCH_3 = As\begin{cases}NH.C_6H_5\\OCH_3\\OCH_3.\end{cases} + 2NaBr.$$

Der *Arsenanilidodimethylester*, $(CH_3O)_2AsNH.C_6H_5$, ist eine Fl. vom K_{12}. 55° und K_{760}. 159—162° unter teilweiser Zers. Der Diäthylester hat K_{12}. 78°, K_{760}. 178 bis 181°. In W. zerfallen die Ä. in A., Anilin u. As_2O_3.

Eine Ersetzung des dritten Halogenatoms im $AsCl_3$ oder $AsBr_3$ durch die Anilidogruppe gelang nicht, dagegen teilen die Vff. vorläufig mit, daſs aus PCl_3 und Anilin am leichtesten die Verb. $P(NH.C_6H_5)_3$ entsteht. Im Anschluſs an die Verss. besprechen die Vff. kritisierend die älteren Arbeiten über diesen Gegenstand, namentlich die von SCHIFF und von LANDAU (**88**. 1354).

Die Vff. haben ferner folgende Bestimmungen vom K. vorgenommen:

Druck	$AsCl_3$	$SbCl_3$	$BiCl_3$	PBr_3	$AsBr_3$	$SbBr_3$	$BiBr_3$
11 mm	25	102	264	57	89	143	278
760 mm	133	233	über 360°	175	220	275	über 360°.

(A. **261**. 279—97. Bonn.) BODLÄNDER.

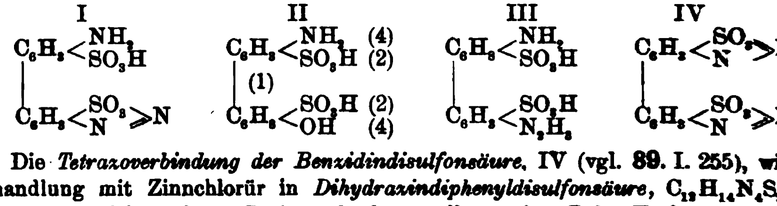
J. T. Hewitt, *Gechlorte Phenylhydrazine*. Der Vf. beschreibt folgende Verbb.: *o-Chlorphenylhydrazin*, $ClC_6H_4NH.NH_2$, und dessen salzsaures Salz, *o-Chlorphenylphenylsemithiocarbazid*, $ClC_6H_4.N_2H_2.CS.NH.C_6H_5$, *o-Chlorphenylhydrazinbrenztraubensäure*, $ClC_6H_4.N_2H_2.C(CH_3).CO_2H$, *p-Chlorphenylphenylsemithiocarbazid*, *Formyl-p-chlorphenylhydrazin*, $C_6ClH_4.N_2H_2.COH$, *parabansaures p-Chlorphenylhydrazin*, $C_3O_3N_2H_2.2C_6H_7N_2Cl + H_2O$, und *Di-p-chlorphenylharnstoff*, $CO(NH.C_6H_4Cl)_2$. Die aus Aldehyden oder Ketonen mit o-Chlorphenylhydrazin zusammengesetzten Verbb. sind sehr unbeständig. (LChS. [15/1.*]; ChN. **63**. 81.) BODLÄNDER.

A. Naar, *Untersuchungen über den Zimmtaldehyd*. II. Verss., aus Zimmtaldehyd einen Ketonalkohol, $\begin{matrix}C_6H_5.CH:CH.CH.OH\\C_6H_5.CH:CH.CO\end{matrix}$, nach Analogie des Benzoins und einen Aldehydalkohol, $C_6H_5.CH.(OH).CH.(OH).CHO$, darzustellen, waren gescheitert (B. **17**. 1814), besonders wegen der leichten Zersetzlichkeit des Zimmtaldehyddibromids zu Monobromid. Verf. hat die entsprechenden Chlorderivv. und die Nitrobromzimmtaldehyde untersucht.

Zimmtaldehyddichlorid, $C_6H_5.CHCl.CHCl.CHO$, krystallinisch, ll. in A. und Ä., sehr leicht zersetzlich zu *α-Monochlorzimmtaldehyd*, $C_6H_5.CH:CCl.CHO$, rhombische Krystalle aus Ä.-Bzn., F. 34—36°, unl. in W., ll. in A., Ä., Aldoxim, C_9H_8NOCl, Tafeln, F. 157—159°, ll. in A., Hydrazon, $C_{15}H_{13}ClN_2$, gelbe Blättchen aus A., F. 1[illegible] Dimethyl-p-phenylendiaminderivat, $C_{17}H_{17}ClN_2$, orangegelbe Nadeln aus A., F. 122 bis 124°; *p-Nitro-α-chlorzimmtaldehyd*, $C_9H_6O_3NCl$, gelbl. Nädelchen, F. 145°, wl. in A. und Eg., in Ä. wl. als die o-Verb., Aldoxim, $C_9H_7O_3N_2Cl$, gelbl. Nadeln aus A., F. 213—215°, Hydrazon, $C_{15}H_{12}N_3O_2Cl$, zinnoberrote Blättchen, F. 179°, wl. in A. u. Eg., Dimethyl-p-phenylendiaminderivat, $C_{17}H_{16}ClN_3O_2$, dunkelbraune Nadeln aus Bzl., F. 185°; *o-Nitro-α-chlorzimmtaldehyd*, gelbl. Nadeln aus A. oder Ä., ll. als die p-Verb., von dieser durch Ä. trennbar, Aldoxim, $C_9H_7O_3N_2Cl$, gelbe Nädelchen aus A., F. 191°, Hydrazon, $C_{15}H_{12}N_3O_2Cl$, gelbe Blättchen aus Eg., F. 140—141°, Dimethyl-p-phenylendiaminderivat, $C_{17}H_{16}ClN_3O_2$, rotbraune Prismen aus Ä. u. Bzn., F. 128° bis 130°. *Derivate des α-Bromzimmtaldehyds:* Aldoxim, C_9H_8BrNO, Tafeln aus w. A., F. 135—136°, Dimethyl-p-phenylendiaminderivat, $C_{17}H_{17}BrN_2$, gelbe Schuppen, F. 253—255°, wl. in A. und in Bzl., p-Nitroaldoxim, $C_9H_7O_3N_2Br$, gelbl. Nädelchen aus A., F. 205—207°, Dimethyl-p-phenylendiamin-p-nitroderivat, $C_{17}H_{16}BrN_3O_2$, broncefarbige Nadeln aus A., F. 172—173°; o-Nitroaldoxime, $C_9H_7O_3N_2Br$, gelbe Nadeln aus A., F. 161—162°; Dimethyl-p-phenylendiamin-o-nitroderivat, $C_{17}H_{16}BrN_3O_2$, broncefarbige Nadeln, F. 172—173°. Durch Oxydation entstehen α-Halogenzimmtsäuren, die grofsenteils bekannt sind. Neu beschrieben werden: *o-Nitro-α-chlorzimmtsäure*, $C_9H_6ClNO_4$, Nädelchen aus sd. W., F. 201—202°, ll. in A.; *o-Nitro-α-bromzimmtsäure*, Nadeln aus h. W., F. 211—212° u. Zers. Der m-Nitro-α-bromzimmtaldehyd ist bekannt, der *m-Nitro-α-chlorzimmtaldehyd*, $C_9H_6ClNO_3$, gelbe Blättchen, F. 11[illegible], ll. in A., Ä., Eg., Aldoxim, F. 185—186°, Hydrazon, F. 154—156°, Dimethyl-p-phenylendiaminderivat, F. 225—227°; *m-Nitro-α-chlorzimmtsäure*, $C_9H_6ClNO_4$, Nädelchen aus h. W., F. 205—207°, m-Nitro-α-bromzimmtsäure, $C_9H_6BrNO_4$, Nädelchen aus h. W., F. 211—213°. (B. **24.** 44—52. 9/2. [29/1.] Marburg. Univ.-Lab.) WAG[illegible]

H. Limpricht, *Über eine Benzidindisulfonsäure.* Wie von G. SCHULTZ bewiesen und vom Vf. (**90.** I. 964) bestätigt wurde, ist die bei Reduktion von m-Azobenzoldisulfonsäure entstende Verb. keine Hydrazobenzoldisulfonsäure, sondern eine *Benzidindisulfonsäure.* Die letztere wurde in die Diazoverb. I durch Behandlung mit Natriumnitrit in saurer Lsg. übergeführt; dieselbe konnte jedoch nicht rein von unveränderter Säure dargestellt werden und enthält auch häufig die Tetrazoverb. Beim Kochen der Diazoverb. mit W. entsteht deshalb neben der *Oxamidodiphenyldisulfonsäure*, II, eine Säure $\left(C_6H_3{<}^{OH}_{SO_3H}\right)_2$. Das Bariumsalz der letztgenannten Säure hat die Formel $(C_6H_3.OH.SO_3)_2Ba + J$ oder $+ 8H_2O$. Beim Kochen der Diazoverb. mit einer Kupferbromidlsg. bildet sich *Bromamidodiphenyldisulfonsäure*, bei Reduktion der Diazoverb. mit Zinnchlorür *Hydrazinamidodiphenyldisulfonsäure*, III, deren Bariumsalz 4 Mol. W. enthält, und welche beim Kochen mit Kupfervitriollsg. in *Amidodiphenyldisulfonsäure* übergeht.

I II III IV



Die *Tetrazoverbindung der Benzidindisulfonsäure*, IV (vgl. **89.** I. 255), wird bei Behandlung mit Zinnchlorür in *Dihydrazindiphenyldisulfonsäure*, $C_{12}H_{14}N_4S_2O_6 + 2H_2O$, übergeführt, deren Bariumsalz dargestellt wurde. Beim Kochen mit Kupfervitriollsg. verwandelt sich die Säure in Diphenyldisulfonsäure $(C_6H_4SO_3H)_2$, deren

Bariumsalz 6,5, deren Bleisalz 5 Mol. W. hat und deren Kaliumsalz sich mit Phosphorchlorür in *Diphenyldisulfonchlorür*, $(C_6H_4SO_2Cl)_2$, F. 138°, umsetzt; letzteres giebt mit NH_3 das *Diphenyldisulfonamid*, $(C_6H_4SO_2NH_2)_2 + .2H_2O$, das bei 300° zu sintern anfängt, mit Anilin das *Anilid*, $(C_6H_4SO_2NHC_6H_5)_2$, F. 157°, mit Salpeterschwefelsäure das *Dinitrodiphenyldisulfonchlorür*, $[C_6H_3(NO_2)SO_2Cl]_2$, F. 202°, welches mit NH_3 ein Amid bildete. Durch Schmelzen des Kaliumsalzes der Diphenyldisulfonsäure mit einem Gemenge von Kalihydrat und Natronhydrat wurde *Diphenol* $(C_6H_4.OH)_2$ erhalten; dasselbe bildet grofse harte wasserhelle Prismen vom F. 99°, die schwach nach Phenol riechen. Da die Benzidindisulfonsäure die Formel V besitzt, mufs der daraus durch Einführung von H für NH_2 entstehenden Diphenyldisulfonsäure die Formel VI, und dem Diphenol die Formel VII zukommen:

V	VI	VII
$C_6H_3<^{NH_2\ (4)}_{SO_3H\ (2)}$	$C_6H_4.SO_3H$ (2)	$C_6H_4.OH$ (2)
| (1)	| (1)	| (1)
$C_6H_3<^{NH_2\ (4)}_{SO_3H\ (2)}$	$C_6H_4.SO_3H$ (2)	$C_6H_4.OH$ (2)

Kocht man die Tetrazoverb. der Benzidindisulfonsäure mit viel W., so entsteht *Diphenoldisulfonsäure*, $C_6H_3.OH.SO_3H)_2$, deren Bariumsalz 2 und deren Bleisalz 4 Mol. W. enthält. Durch Behandlung der Säure mit HNO_3 entsteht *Tetranitrodiphenoldisulfonsäure*, $[C_6H(NO_2)_2.OH.SO_3H)_2$, von der das Natriumsalz und das Kaliumsalz analysiert wurden. (A. **261**. 310—38.) BODLÄNDER.

J. **Minguin**, *Einwirkung von Natriumbenzylat auf Cyancampher*. Nach HALLER verbinden sich Äthyl- u. Methylalkohol mit Cyancampher, wenn man sie in Form von Na-Äthylat oder Methylat einwirken läfst. Vf. hat den Versuch mit einem aromatischen A., dem Benzylalkohol, wiederholt. Das Prod. ist ein fester, krystallisierender Körper, welcher bei 70—71° schm., ll. in Bzl., Toluol, Xylol, weniger l. in A. $[\alpha]_D$ in Toluollsg. bestimmt $= +42,8°$. Zus. $C_{18}H_{22}O_2N$, was mit der Konstitutionsformel $C_8H_{14}<^{CH_2.CN}_{CO_2.C_7H_7}$ übereinstimmt. Mit wss. Kali oder konz. HCl verseift, erhält man die Hydroxycamphocarbonsäure, $C_8H_{14}<^{CH_2.COOH}_{CO_2OH}$.

Die Mutterlaugen von der Darst. der vorigen Verb. geben mit Säuren einen Nd., der, aus Ä. umkrystallisiert, grofse Krystalle liefert, die bei 164° schm. u. in A. u. Ä. ll. sind. $[\alpha]_D$ in alkoh. Lsg. $= +64,61°$, Zus. $C_{11}H_{17}O_2N$, mit wss. Kali verseift, entsteht Hydroxycamphocarbonsäure unter Entwickelung von Ammoniak. Man kann dieser Substanz, welche eine Säure ist, die Konstitutionsformel $C_8H_{14}<^{CH_2.CN}_{COOH}$ geben. Die oben beschriebene Verb. ist der Benzyläther dieser Säure. Von der letzteren wurden mehrere Salze dargestellt: das Na-Salz, $C_8H_{14}<^{CH_2.CN}_{COONa} + {}^3/_2H_2O$, das Cu-, Pb- u. Ba-Salz. (Cr. **112**. 50—53. [5/1.*].) SACHSSE.

J. **Minguin**, *Einwirkung von Phenol- und Naphtolnatrium auf Cyancampher*. Beide Substanzen verhalten sich ganz wie Natriumbenzylat (s. vorst. Referat). Mit Phenolnatrium erhält man ein klebriges, braunes Öl, welches unter 4 mm Druck bei 265—270° übergeht. $[\alpha]_D$ in alkoh. Lsg. $= +26,66°$, mit Kali verseift, erhält man Hydroxycamphocarbonsäure. Die Formel ist nach Analogie $C_8H_{14}<^{CH_2.CN}_{CO_2.C_6H_5}$. Mit Naphtolnatrium entsteht ein krystallisierender Körper, welcher bei 117° schm., wl. in Alkohol u. Ä., ll. in Bzl. und Toluol, $[\alpha]_D$ in Toluollösung $= +17,1°$, Formel $C_8H_{14}<^{CH_2.CN}_{CO_2.C_{10}H_7}$. (Cr. **112**. 101—2. [12/1.*].) SACHSSE.

A. Haller, *Einflufs des Lösungsmittels auf das Rotationsvermögen der Camphole und Isocamphole.* In einer früheren Arbeit (**89**. II. 413) hat Vf. bereits hierauf bezügliche Angaben gemacht, die nun für die beiden Linkscamphole α u. β ergänzt werden sollen. Die Beobachtungstemperatur war 13—15°, die Lsg. enthielt $^1/_2$ Mol. der Substanz pro Liter. I giebt das $[\alpha]_D$ der α-, II dasselbe für die β-Verb.

Lösungsmittel	I	II	Lösungsmittel	I	II
Methylalkohol .	—35,93	—33,00	Essigäther . . .	—37,55	—22,78
Äthylalkohol .	37,33	32,90	Benzol	37,66	19,18
Isopropylalkohol	37,23	33,33	Toluol	37,87	18,93
Isobutylalkohol .	37,23	33,54	Xylol	37,66	18,95
Aceton	37,87	22,94	p-Methylpropylbenzol . . .	37,66	18,95
Ligroin	37,12	22,72			

Diese Zahlen zeigen, dafs, abgesehen von dem Methylalkohol, die anderen Lösungsmittel keine Einw. auf das Rotationsvermögen der α-Verb. zeigen. Letztere ist bei der β-Verb. vorhanden, wobei indessen chemisch ähnliche Lösungsmittel (z. B. die vier Alkohole oder die vier KW-stoffe) sich gleich verhalten.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich die Isocamphole in α-Camphole mit entgegengesetzter Drehung umwandeln, verbietet die Darst. von Derivaten, deren Bildung Wärme nötig macht. Indes verbinden sich die Camphole direkt in der Kälte mit Phenylisocyanat, Chloral u. Cyanwasserstoff. Die durch ersteres erhaltenen Bornylphenylurethane waren schon Gegenstand einer früheren Mitteilung (**90**. I. 480). Die Bornylate des Chlorals erhält man durch Mischen eines Moleküles Borneol mit etwas mehr als einem Molekül wasserfreiem Chloral. Alle diese Verbb. entsprechen der Formel $CCl_3.CH{<}{}^{O.C_{10}H_{17}}_{OH}$, sd. W. zers. sie in Camphol u. Chloralhydrat. Die molekularen Rotationsvermögen dieser Verbb. in Bzl.-Lsg. ($^1/_2$ Mol. = 1 l) u. ihre F. zeigt die folgende Tabelle:

Rechts-α-bornylat des Chlorals, krystall.	55—56°	+30,13°
Links-α-bornylat des Chlorals, „	55—56°	—30,13°
Inaktives $\overset{+}{\alpha}\overset{-}{\alpha}$-bornylat des Chlorals „	55—56°	0
Links-β-bornylat oder Isobornylat des Chlorals, nicht krystallisiert	—	—56,40°
$\overset{+}{\alpha}\overset{-}{\beta}$-Bornylat des Chlorals, aus einem inaktiven $\overset{+}{\alpha}\overset{-}{\beta}$-Camphol in alkohol. Lsg. erhalten, Sirup	—	—22,12°.

Man ersieht hieraus, dafs der F. u. das molekulare Drehungsvermögen der α-Bornylate des Chlorals denselben Wert haben, u. dafs das Drehungsvermögen des Links-β-bornylats höher als das des α-Derivates ist. Die Verb., aus $\overset{+}{\alpha}\overset{-}{\beta}$ entstanden, ist nicht inaktiv, sondern aktiv. Jedes der beiden Bornylate, $\overset{+}{\alpha}$ u. $\overset{-}{\beta}$, welche jene Verb. bilden, bewahrt seine Individualität u. fast sein Drehungsvermögen. (Cr. **112**. 143—46. [19/1.*].) SACHSSE.

G. H. Wadsworth, *Kondensation von Acetonphenanthrenchinon.* (JCh. **59**. 105 bis 106. — C. **91**. I. 82.) ARENDT.

F. Klingemann u. **W. F. Laycock**, *Einwirkung von NH_3 und Methylamin auf Oxylepidene.* (JCh. **59**. 140—49. — C. **91**. I. 82.) ARENDT.

Heinrich Fulda, *Über die Sulfurierung des Chinolins u. des Phenols.* Da eine kein Anhydrid enthaltende Säure bei 100° nicht auf das Chinolin einwirkt, so wurden die Verss. mit Anwendung rauchender Schwefelsäure im Wasserbade ausgeführt. Durch Titration mit Alkalilsg. mit Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator läſst sich der Fortschritt der Rk. verfolgen. Phenol, welches von konz. Schwefelsäure zu rasch angegriffen wird, wurde bei 50° der Einw. einer Säure von der Zus. $H_2SO_4 + H_2O$ unterworfen; als Indikator bei der Titration mit Natronlauge erwies sich allein Kongorot verwendbar.

Die Zusammenstellung ergiebt, daſs die Sulfurierung des Chinolins um so schneller erfolgt, je gröſser die Menge von SO_3 im Verhältnisse zum Chinolin ist, daſs also das Schwefelsäureanhydrid einen begünstigenden Einfluſs auf den Umsatz ausübt; bei Anwendung von viel Chinolin u. wenig Schwefelsäureanhydrid ist der Umsatz der Zeit nahezu proportional. Im groſsen u. ganzen ähnliche Resultate ergaben sich bei der Sulfurierung des Phenols. Ein Anlauf, die erhaltenen Zahlen mathematisch zu formulieren, führte zu dem negativen Resultate, daſs weder unter der Annahme, wonach die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblicke der noch umsetzbaren Säuremenge direkt proportional, noch unter der noch unwahrscheinlicheren, wonach die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblicke dem Quadrate dieser Gröſse proportional sein soll, eine Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten konstante Zahlen ergiebt.

Die Sulfurierung ist somit in ihrem Verlaufe u. ihrer Abhängigkeit von der M. der wirkenden Stoffe der Nitrierung (**88**. 1480) analog, indem in beiden Fällen die Säure einen beschleunigenden Überschuſs, des anderen Stoffes aber (Chinolin, Phenol, resp. Benzol) einen hemmenden Einfluſs ausübt. (ZP. **6**. 490—523. [31/1. 90.] Tübingen.) NERNST.

O. Hesse, *Über Saponin.* Aus den neueren Unterss. über Saponin zieht der Vf. folgende Schlüsse. Das aus verschiedenen Caryophyllaceen erhaltene Saponin ist mit dem Senegenin identisch. Die Formel des Präparates ist durch Analysen noch nicht widerspruchslos festgestellt, u. der Vf. geht für deren Ermittelung von der von ROCHLEDER ermittelten Thatsache aus, daſs das Saponin bei der vollständigen Spaltung in einen vom Vf. *Sapogenol* genannten Körper, $C_{14}H_{22}O_2$, u. 3 Mol. Glukose zerfalle. Wird angenommen, daſs für jedes Molekül Glukose ein Molekül W. in Rk. tritt, so ist die Formel des Saponins $C_{32}H_{52}O_{17}$, u. die Abspaltung der Glukose findet nach der Gleichung statt:

$$C_{32}H_{52}O_{17} = C_{14}H_{22}O_2 + 3\,C_6H_{12}O_6 - 3\,H_2O.$$

Mit dieser Formel stimmen auch die Analysen des Saponins und seiner Acetylderivate besser überein, als mit der früher vorgeschlagenen $C_{19}H_{30}O_{10}$. Da jeder Glukoserest vier Acetylgruppen ohne Änderung seines Moleküls aufzunehmen vermag, erklärt sich die Bildung der Derivate mit 12 und weniger Acetylgruppen. Das Derivat mit 15 Acetylgruppen ist dadurch entstanden, daſs die Laktonbindungen der Glukosereste in Hydroxylbindungen übergingen, so daſs sich das Derivat mit 15 Acetylgruppen, also nicht vom Saponin, sondern von einem Trihydrat derselben ableitet; ebenso ist die Existenz von Mono- oder von Dihydraten möglich.

Für die verschiedenen Spaltungen mit Säuren ergeben sich aus des Vfs. Anschauungen folgende Formeln:

$$\begin{aligned} &\text{I.} & 2C_{32}H_{52}O_{17} + 6H_2O &= 2C_{14}H_{22}O_2 + 6C_6H_{12}O_6, \\ &\text{II.} & 2C_{32}H_{52}O_{17} + 5H_2O &= C_{34}H_{53}O_9 + 5C_6H_{12}O_6, \\ &\text{III.} & 2C_{32}H_{52}O_{17} + 5H_2O &= C_{40}H_{66}O_{15} + 4C_6H_{12}O_6, \\ &\text{IV.} & 2C_{32}H_{52}O_{17} + 4H_2O &= 2C_{20}H_{32}O_7 + 4C_6H_{12}O_6. \end{aligned}$$

Den Körper $C_{14}H_{22}O_2$ nennt der Vf., da er ein Phenol ist, *Sapogenol; Sapogenin*

ist der von CHRISTOPHSON gewählte Name für das Spaltungsprod. in II. Das Prod. $C_{40}H_{66}O_{15}$ ist von SCHIAPARELLI als *Saponetin* bezeichnet worden und ist vielleicht nur ein Hydrat des *Saporetins* oder *Senegenins*, $C_{20}H_{32}O_7$. (A. **261.** 371—78.) BODL.

K. Buchka u. **A. Magalhaes**, *Über das Cytisin.* Anläfslich der PARTHEIL'schen Notiz (**91.** I. 84) teilen Vff. vorläufig ihre bisher gewonnenen Resultate mit. Zur Darst. extrahiert man gemahlenen Cytisussamen mit verd. HCl, konzentriert die Lsg., macht alkalisch und durchschüttelt mit Chlf., Ausbeute 3% vom Samen. *Cytisin*, $C_{11}H_{14}NO_2$, sublimierbar, sll. in W., A., Bzl., Chlf., l. in Ä., Amylalkohol, Aceton, unl. in CS_2, Lg., CCl_4, $C_{11}H_{14}N_2O.HCl$, aus Cytisin u. 1 Mol. HCl in wss. Lsg. oder mit HCl-Gas in Chloroformlsg., ll. in A. u. W., monoklin, 0,731 : 1 : 0,714, β 107½°, $\varrho > v$. $C_{11}H_{14}N_2O.2HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$, entsteht durch Lösen des Cytisins in überschüssiger HCl; aufser dem von PARTHEIL beschriebenen Platindoppelsalz wurde aus $C_{11}H_{14}N_2O.HCl$ u. neutraler Platinchloridlsg. das Salz $(C_{11}H_{14}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$, gelbe Nadeln oder Blätter, erhalten; $C_{11}H_{14}N_2O.2HCl.ZnCl_2$, ll. in W. Cytisin wird durch $KMnO_4$, leicht oxydiert, bei Dest. mit Natronkalk entsteht Pyrrol u. Chinolinbasen. (B. **24.** 253—60. 9/2. [28/2.] Göttingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

H. Arnaud, *Konstitution der Eiweifskörper.* Die Eiweifskörper entstehen aus Kohlehydraten, Fetten u. Ammoniumcyanat oder Harnstoff, man kann sie als wirkliche Polycyanate eines zusammengesetzten Ammoniaks ansehen. Auf Grund dieser u. weiterer Spekulationen ergeht sich dann Vf. in Betrachtungen über die Verschiedenheit der Eiweifskörper, die Ernährung etc. (Cr. **112.** 148—51. [19/1.*].) SACHSSE.

P. Schützenberger, *Synthese der Eiweifskörper.* Aus den früheren Unterss. des Vfs. ergeben sich folgende wesentliche Folgerungen: Wenn sich Proteïnsubstanz unter dem Einflusse von Baryt bei einer Temperatur höher als 100° hydratisiert, so werden ungefähr ebenso viele Moleküle W. aufgenommen, als die Substanz N-Atome enthält. Ein Teil des Stickstoffes, welcher je nach der Substanz zwischen ¼—⅕ schwankt, tritt als Ammoniak aus. Gleichzeitig damit beobachtet man das Freiwerden von Oxalsäure u. Kohlensäure, u. zwar in dem Verhältnisse, dafs man auf 2 Mol. NH_3 ein Molekül der zweibasischen Säure (CO_2 u. $C_2H_2O_4$) findet. Die anderen Prodd. der Zers. sind alle Amidkörper. Die Elementarzus. ihres Gemenges entspricht hinreichend genau der Formel $C_aH_{2a}N_2O_4$ mit einem geringen Überschusse von Sauerstoff. Dieses Gemenge wird aus zwei Reihen von Verbb. gebildet. Die einen von der Form $C_bH_{2b+1}NO_2$ (b = 2, 3, 4, 5, 6) sind Amidderivate der fetten Säuren $C_nH_{2n}O_2$, die anderen von der Form $C_cH_{2c-1}NO_2$ können als Anhydride der amidierten Oxysäuren $C_nH_{2n+1}NO_3$ angesehen werden. Vf. hat vor einigen Jahren die Synthese der Verbb. $C_nH_{2n-1}NO_2$ (Leuceïne) ausgeführt, welche dieselben Eigenschaften zeigten, wie die durch Zers. der Eiweifskörper erhaltenen. Eine Proteïnsubstanz wie das Albumin kann man somit in allgemeinen Zügen sich entstanden denken nach:

$$C_2H_2O_4 + 2NH_3 + 3(C_mH_{2m+1}NO_2) + 3(C_nH_{2n-1}NO_2) - 8H_2O = C_{q+2}H_{2q-6}N_8O_8.$$

Setzt man q = 28, so führt diese Formel zu Zahlen, welche sich denen nähern, die man bei der Elementaranalyse des Albumins erhält.

Um eine Synthese nach Art der vorstehenden Gleichung auszuführen, mischte Vf. das Amidgemenge $C_mH_{2m+1}NO_2$ u. $C_nH_{2n-1}NO_2$ mit ungefähr 10% Harnstoff, trocknete bei 110°, mischte dann mit dem 1,5 fachen Gewichte Phosphorsäureanhydrid u. erhitzte das Ganze im Ölbade. Die Rk. beginnt bei 125°, es entsteht eine teigige, beim Erkalten fest werdende M., ohne merkbar zu bräunen. Man l. das Prod. in wenig W. u. setzt der Lsg. das mehrfache Volum A. zu, wobei man einen weichen Nd. erhält, der durch Wiederholung dieser Operation gereinigt u. durch Be-

handlung mit Baryt von Phosphorsäure befreit werden kann. Das gereinigte Prod. besitzt große Ähnlichkeit mit den Peptonen. Seine wss. Lsg. wird durch Tannin, Pikrinsäure, Sublimat, das MILLON'sche Reagens, Kaliumdijodid, Kaliumjodomerkurat, Phosphorwolframsäure bei Ggw. von HCl, Phosphormolybdänsäure, neutrales u. basisches Bleiacetat gefällt. Setzt man der Lsg. Kali u. einige Tropfen Kupfervitriol zu, so wird dieselbe rosa. Mit Salpetersäure erhitzt, giebt das Pseudopepton nach Verdampfung einen gelben Rückstand, welcher mit Ammoniak orange wird u. sich beim Erwärmen plötzlich zers. unter Entstehung einer voluminösen, aufgeblähten Kohle, wie das bei Gelatine eintritt. Auf dem Platinbleche verkohlt, entwickelt das Pseudopepton den charakteristischen Geruch von Eiweißsubstanzen. (Cr. **112**. 198 bis 201. [26/1.*].) SACHSSE.

A. Denaeyer, *Umwandlung der Eiweißkörper durch hohen Druck.* Wenn man Eiweißkörper höherem Drucke aussetzt, so erleiden sie chemische Zers., u. es bilden sich Verbb. verschiedener Art. Wie Vf. gefunden hat, braucht man gar keinen sehr hohen Druck, um Eiweißkörper in Lsg. überzuführen. Bei einer Atmosphäre in Ggw. von Wasserdampf gehen sie in Lsg. über u. zeigen alle Rkk. des gewöhnlichen, nicht koagulierten Eiweißes. Je nachdem man den Druck erhöht, beobachtet man tiefer gehende Zers., die Lsg. wird vollständiger u. enthält Leucin u. Tyrosin. Bei noch höherem Drucke wird die Fl. alkal., die in Lsg. befindlichen Eiweißkörper geben Ammoniakderivate u. in noch größerem Verhältnisse Amidosäuren. Wenn man Eiweiß bei zehn Atmosphären Druck drei Stunden hält, so geht es in eine ausgesprochen alkalisch reagierende Lsg. über, enthält aber immer noch durch chemische Reagenzien nachweisbares, unzers. Eiweiß. Als Prodd. findet man in einer solchen Lsg. neben dem gelösten Eiweiß Amine u. Amidosäuren, ferner eine kleine Menge einer durch Ammonsulfat fällbaren Albuminose, aber kein Pepton. Selbst bei Ausdehnung der Erhitzungsdauer auf 6—10 Stdn. u. Erhöhung des Druckes auf 15 Atmosphären erhielt Vf. kein Pepton. Die beschriebenen Rkk. gelten für Hühnereiweiß, Muskelfleischeiweiß, Blut- u. Milcheiweiß.

Bei der Behandlung von Eiweiß mit verd. HCl erhielt Vf. eine einfache Eiweißlsg., schon beim Kochen von Eiweiß mit 10%ig. HCl entstand eine Lsg., aus welcher Salpetersäure keinen Nd. abschied. Auch beim Sättigen der Lsg. mit Pottasche oder Soda schied sich kein Eiweiß aus. Bei einem Drucke von einer Atmosphäre l. sich das Eiweiß nach einstündiger Behandlung mit 5%iger HCl vollständig. Die schwach trübe Lsg. koaguliert nicht beim Kochen und wird weder durch Salpetersäure, noch durch Neutralisieren gefällt. Vf. nennt diese Modifikation α-Säureeiweiß, Pepton ist nicht nachzuweisen. Bei einem zweistündigen Drucke von 1 Atm. oder einem einstündigen von 2 Atm. l. sich das Hühnereiweiß in der sauren Fl. klar auf, u. wird dann weder durch Kochen, noch durch Salpetersäure, wohl aber durch Neutralisieren gefällt. Vf. nennt diesen Nd. β-Säureeiweiß. Das Filtrat enthält kein Pepton. Diese beiden Säureeiweiße haben nach dem Vf. Ähnlichkeit mit dem Syntonin früherer Forscher. Bei noch höherem Drucke erhält man weniger gut definierte Verbb., viel Chlorammonium u. Chlorderivate der Amidosäuren. (Compt. rend. der Station Scientifique de Brasserie de Gand 1 Heft; WBr. **8**. 123. 30/1.) SACHSSE.

Physiologische Chemie.

Emile Mer, *Stärke in den Blättern.* Das Vorhandensein der Stärke in den Blättern wird beeinflußt einerseits durch die Thätigkeit der Assimilation, andererseits durch den Verbrauch der assimilierten Stärke für das Wachstum. Es scheinen indes auch noch andere innere Ursachen vorhanden zu sein, welche eine gewisse Periodizität in Verbrauch u. Assimilation bedingen. (Cr. **112**. 248—51. [26/1.*].) SACHSSE.

Henri Devaux, *Respiration der Zellen im inneren Gewebe.* Man hat oft gefragt, wie gelangt der zur Atmung nötige Sauerstoff zu den Zellen im Inneren von dichten, kompakten Geweben, und man hat wegen dieser Schwierigkeit wohl angenommen, dafs die Zellen im Innern Anaerobionten sein möchten, weil ihnen die der Oberfläche des Gewebes näher liegenden aerobiontischen Zellen den O entziehen. Vf. weist dem gegenüber nach, dafs das im Inneren massiger Gewebe befindliche Gas immer O in starkem Verhältnis enthält, und dafs die Atmung der innersten Zellen von Früchten, Knollen etc. immer normal ist. Die Verb. zwischen diesen inneren Zellen und der äufseren Atmosphäre wird durch ein System verzweigter Luftkanäle hergestellt, welches selbst bei schwachen Druckdifferenzen den schnellen Durchgang von Gasen gestattet. (Cr. **112**. 311—13. [2/2.*].) SACHSSE.

Eugen Bastit, *Einflufs der Luftfeuchtigkeit auf Stellung und Funktion der Blätter bei den Moosen.* Die Abwesenheit von Wasserdampf in der Atmosphäre ruft bei den Blättern der Moose gewisse Bewegungen hervor, durch welche das Blatt geschlossen wird u. sich dem Stamme nähert. Indes ist sowohl im geschlossenen als im ausgebreiteten Zustande Atmung u. Chlorophyllassimilation ganz wie bei anderen Gewächsen, nur im ersteren Falle viel langsamer, was namentlich auch die Assimilation betrifft. (Cr. **112**. 314—16. [2/2.*].) SACHSSE.

Berthelot u. **G. André**, *Vorkommen u. Bedeutung des Schwefels in den Pflanzen.* Verff. haben den Verlauf der Vegetation von Sinapis alba vom Samen an bis zur Blüte und Frucht verfolgt wobei sie den Schwefel in seinen drei Formen als schwefelsaures Salz und Schwefelverb. (flüchtige u. nichtflüchtige) verfolgten u. die Pflanze in ihre Hauptorgane, Wurzel, Stamm, Blätter und Blüten, zerlegten. Die folgende Tabelle giebt die Resultate in Prozenten der Trockensubstanz und zwar: I Gesamtschwefel, II Schwefel in Form von Sulfaten, III in Form von flüchtigen u. IV in Form von nichtflüchtigen S-Verbb. V giebt an, wie viel Prozente vom Gesamtschwefel in Form von S-Verbb. vorhanden sind:

	I	II	III	IV	V
Samenkorn 15. April	0,385	0,094	—	0,291	75,6
Junge Pflanze 12. Mai	0,996	0,651	0,056	0,209	34,6
Vor der Blüte 27. Mai.					
Wurzeln	0,990	0,334	—	0,656	66,2
Stamm	1,042	0,998	0,044	0	4,2
Blätter	0,902	0,783	0,047	0,072	13,2
Ganze Pflanze	0,97	0,81	0,04	0,12	16,4
Anfang der Blüte 7. Juni					
Wurzeln	0,276	0,276	0	0	0
Stamm	C,553	0,521	0	0,032	5,8
Blätter	0,760	0,759	0,007	0	1,0
Blüten	1,200	0,922	0,032	0,246	23,1
Ganze Pflanze	0,604	0,511	0,005	0,093	15,4
Ende der Blüte 24. Juni.					
Wurzeln	0,162	0,107	0	0,055	34,1
Stamm	0,552	0,232	0	0,320	57,9
Blätter	0,810	0,732	0	0,078	9,6
Blüten	0,667	0,470	0,0012	0,197	29,5
Ganze Pflanze	0,595	0,383	0,001	0,212	35,6
Frucht 15. Juli.					
Wurzeln	0,173	0,099	—	0,074	42,6
Stamm	0,274	0,255	—	0,019	6,8

	I	II	III	IV	V
Blätter	1,026	1,021	—	0,005	0,4
Blüten	0,638	0,495	—	0,143	22,4
Ganze Pflanze	0,512	0,425	—	0,087	17,0.

Aus diesen Zahlen folgt: Die Pflanze reichert sich bis zur Blüte an Schwefel an. Der Schwefel in Form organischer Verbb. erreicht während der Blüte ein Maximum und sinkt dann. Möglicherweise wird der Schwefel nicht nur als Sulfat aus dem Boden aufgenommen, sondern auch in Form organischer Verbb., welche der Boden reichlich enthält. Die Thatsache, dafs der organische Schwefel namentlich zu Anfang der Vegetation in den Wurzeln vorhanden ist, kann als Stütze dieser Anschauung dienen. In der ebenfalls untersuchten Urtica dioica waren im Juli Sulfate nur im Stamme, während Wurzeln und Blätter organischen Schwefel in beinahe gleicher Menge enthielten. Der Schwefel in flüchtigen Verbb. ist immer nur gering, kann aber doch im Laufe der Vegetation zu einem beträchtlichen Verlust durch Verflüchtigung führen.

Die Verteilung des Schwefels in den Samenkörnern anderer Pflanzen ist sehr verschieden. In Avena sativa ist fast aller S organisch, abgesehen von einer Spur Sulfat, in der weifsen Lupine sind nur 6,7 % des ganzen Schwefels organisch. Die Existenz eines Maximums für den organischen Schwefel im Augenblicke der Blüte, welches bei Sinapis alba beobachtet wird (35,6 % gegen 17 % am Ende), ist auch vorhanden bei Camelina sativa (32% und 17%), Tropaeolum majus (9% und 2,9%), Allium cepa (22,5 % und 1,8%), Avena sativa (8,3% und 1,4%), Lupinus albus (9,5% und 1,0%). Diese Verminderung wird verursacht teils durch die Verflüchtigung der organischen S-Verbb., teils durch die Oxydation des Schwefels. (Cr. **112**. 122—25. [19/1.*].) Sachsse.

Maurice Arthus und **Calixte Pagès**, *Gerinnung des Blutes*. Vf. behandelt die Rolle, welche die Kalksalze bei der Gerinnung des Blutes spielen. Fängt man in 25 ccm einer 0,9%igen Lsg. von Kaliumoxalat 225 ccm Blut auf, so koaguliert das Blut nicht mehr, einerlei welches die Temperatur u. die Dauer des Vers. ist. Man kann das K-Oxalat durch dieselbe Menge von Na- oder Ammoniumoxalat durch ein Fluorid, Silikat oder eine alkal. Seife ersetzen. Alle diese Substanzen können in konz. oder verd. Lsg. oder als feines Pulver angewandt werden. Die einzige Ursache hierfür liegt in der Entkalkung des Blutes, denn wenn man dem entkalkten Blute etwas Kalksalz zusetzt, so wird das Blut wieder gerinnungsfähig. Die Kalksalze kann man durch Strontiumsalze ersetzen, während Mg- und Ba-Salze eine gleiche Wirkung auf entkalktes Blut nicht haben. Unter dem Einflusse des Fibrinfermentes u. bei Ggw. von Kalksalzen zersetzt sich nach den Vffn. das Fibrinogen des Blutplasmas in zwei Substanzen, die eine giebt eine unl. Kalkverb., das Fibrin, die andere bleibt in dem Serum in Lsg. (Globulin, bei 64° koagulierbar.) (C. **112**. 241—44. [26/1.*].) Sachsse.

R. Lépine und **Barral**, *Zerstörung des Zuckers im Blute*. Das glykolytische Ferment (vgl. **90**. II. 248) ist um so aktiver, je höher die Temp. ist, bis zu ungefähr 54°, wo die Wirkung plötzlich aufhört. Bei dieser Temp. behält das Blut seine Flüssigkeit, es hat eine schwarze Färbung infolge der Entstehung von etwas Methämoglobin, u. die gröfste Anzahl der roten Blutkörperchen ist zerstört. Dasselbe tritt bei 52—53° ein, wo die Zers. des Zuckers viel beträchtlicher ist als bei 39°. Unter sonst gleichen Umständen verliert das defibrinierte Blut des Hundes, eine Stunde lang auf 39° gehalten, im Winter vielmehr Zucker als im Sommer. Man mufs also annehmen, dafs im Winter das Ferment aktiver oder in gröfserer Menge vorhanden ist. Das Ferment stammt aus dem Pankreas, indes sind auch noch andere Quellen dafür wahrscheinlich. (Cr. **112**. 146—48. [19/1.*].) Sachsse.

H. Arnaud, *Diabetes.* Vf. hat eine etwas andere Auffassung der von LÉPINE und BARRAL geschilderten Erscheinungen. Er glaubt nicht an die Existenz des glykolytischen Fermentes, sondern bringt das Verschwinden des Zuckers mit dessen Umwandlung in Glykogen in Zusammenhang. Wenn die Zerstörung des Zuckers nach LÉPINE u. BARRAL bei 54° aufhört, so erklärt sich das durch die Änderung, welche die vitalen Eigenschaften des Blutes, sein Assimilationsvermögen und sein Umwandelungsvermögen des Blutzuckers in Glykogen erfahren. (Cr. **112**. 244—45. [26/1.*].) SACHSSE.

A. Müntz, *Hämoglobingehalt des Blutes bei verschiedenen Lebensbedingungen.* P. BERT hat gezeigt, daſs das Absorptionsvermögen des Blutes für Sauerstoff sich unter dem Einflusse niederen Luftdruckes vermindert. Nach längerem Aufenthalte in hochgelegenen Orten, namentlich mehrere Generationen hindurch scheint indes eine Anpassung des Organismus einzutreten, die in einer Erhöhung des Absorptionsvermögens des Blutes für O besteht. BERT hat festgestellt, daſs das Blut von Herbivoren, die immer auf hohen Bergen leben, viel reicher an Hämoglobin ist, als das derselben Tiere in geringen Höhen. Um die Richtigkeit dieser Anschauungen zu prüfen, brachte Vf. im August 1883 Kaninchen auf den Gipfel des Pic du Midi, 2877 m hoch, barometrischer Druck ungefähr 540 mm. Die Kaninchen akklimatisierten sich gut und vermehrten sich normal. Die Nachkommen zeigten sich im Jahre 1890 auch äuſserlich etwas verändert, der Wuchs war kleiner geworden, die Ohren weniger entwickelt u. das ganz weiſse Fell auſserordentlich dicht. Die Unters. des Blutes dieser Tiere gab die in der folgenden Tabelle unter I angeführten Resultate, denen zum Vergleich die entsprechenden Zahlen von Tieren aus der Ebene unter II folgen. Es geht aus diesen Zahlen hervor, daſs sich das Blut der Höhentiere an Hämoglobin angereichert u. deshalb ein stärkeres Absorptionsvermögen für den O erlangt hat, welches die Verdünnung der Luft kompensiert. Um diese Veränderungen hervorzurufen, braucht es indes nicht so langer Zeit, wie die Zahlen unter III u. IV lehren, von denen III die Zus. des Blutes von Schafen giebt, die auf den Abhängen des Pic du Midi in 2300—2700 m Höhe weiden, aber in der Ebene geboren und erst seit sechs Wochen nach dem Berge gebracht worden waren, im Vergleich mit (IV) dem Blute derselben Schafe aus der Ebene. Die Fähigkeit des Blutes zu gewissen Modifikationen zeigt sich nicht bloſs unter verschiedenen Luftdrucken, sondern auch unter anderen Verhältnissen, namentlich auch bei Mastversuchen, wie endlich die letzten Reihen der Tabelle darthun, von denen V die entsprechenden Werte für gemästete Schafe, VI für gewöhnliche Schafe giebt:

	Dichte	Feste Substanz %	Metallisches Eisen in 100 g Blut	Absorbierter O von 100 g Blut
I . . .	1060,1	21,88	70,2 mg	17,28 ccm
II . . .	1046,2	15,75	40,3 „	9,56 „
III . .	1053,2	18,19	60,4 „	17,47 „
IV . .	1038,0	13,58	32,5 „	7,32 „
V . . .	1058,0	20,33	57,0 „	16,40 „
VI . .	1038,0	13,60	33,0 „	7,70 „

(Cr. **112**. 298—301. [2/2.*].) SACHSSE.

Viault, *Sauerstoffmengen im Blute der Tiere auf den Hochebenen Südamerikas.* Vf. hat früher (**91**. I. 185) gezeigt, daſs die Menge der Blutkörperchen sich bei Menschen u. Tieren vermehrt, wenn diese in gröſseren Höhen leben. Er hat nunmehr auch das im Blute von Tieren in diesen Höhen vorhandene Sauerstoffgas mittels der Quecksilberpumpe bestimmt. Alle Verss. zeigten, daſs das Verhältnis des im Blute der in gröſseren Höhen lebenden Tiere vorhandenen Sauerstoffes dasselbe ist, wie im

Blute der Tiere, welche in geringeren Höhen leben. Dieses Resultat erklärt sich durch die Verteilung des Hämoglobins auf eine viel gröfsere Anzahl von Blutkörperchen, welche der Sauerstoffaufnahme eine viel gröfsere Oberfläche darbieten. (Cr. **112**. 295—98. [2/2.*].) SACHSSE.

Technische Chemie.

E. L. Fleming, *Borax*. Eine kurze Besprechung der Verwendung des Borax in verschiedenen Industrien, seines Vorkommens, namentlich in den Salzseen von Californien (vgl. HAKE **90**. I. 277) u. seiner Umsetzung u. Bildung aus anderen, Borsäure enthaltenden Materialien. Bei der volumetrischen Bestimmung des Borax mufs man darauf achten, ob dasselbe Natriumborat, $NaBO_2$, enthält, da dieses einen höheren Natrongehalt besitzt als Borax, $Na_2B_4O_7$, durch dessen Vernachlässigung Fehler in der Bestimmung der Borsäure verursacht werden würden. (ChN. **63**. 74—75.) BODLÄNDER.

Adolphe Minet, *Elektrometallurgie des Aluminiums*. Neue Unterss. über die Elektrolyse des geschmolzenen Fluoraluminiums (vgl. **90**. II. 84) haben den Vf. zu verschiedenen Verbesserungen geführt, welche jetzt die Produktion von 32 g Metall für einen Energieaufwand äquivalent mit einer Pferdestunde gestatten. (Cr. **112**. 231—33. [26/1.*].) SACHSSE.

Vinassa, *Konservierungsmittel für Weine*. Die Firma BROAKES & Co. (London) bringt unter dem Namen: „*Cristalline wine Preserver*", ein Präparat in den Handel, welches unreines Kaliumdisulfit zu sein scheint; es enthielt nämlich 56,3% SO_2 und 39,5% K_2O. Der Preis beträgt 15 Francs pro Kilogramm. Nach dem beigegebenen Zirkulare sollen 20 g auf das Hektoliter Wein ganz unschädlich sein. Hierbei würden im Hektoliter 11,2 g SO_2 absorbiert bleiben, was einer kräftigen Schwefelung gleichkäme. (Allg. Wein-Z. 1890. Nr. 31; VNa. **5**. 321.) PROSKAUER.

Arminius Bau, *Zusammensetzung der Bierwürzen in Bezug auf Kohlehydrate*. Aus dem Gerstenmalz gehen bei der Verarbeitung durch das Einmaischwasser Rohrzucker, Maltose, Dextrose u. Lävulose in Lsg. Während des Maischprozesses kommen dazu noch Maltose, Amyloine (Zwischenprodd. zwischen Stärke und Dextrin) und Dextrine. Man kann nun die Frage aufwerfen, ob durch das Kochen der Würze eine Änderung in Bezug auf die Kohlehydrate eintritt. Der durch das Malz eingeführte Rohrzucker wird beim Hopfenkochen durch die vorhandene Milchsäure, in geringem Grade auch durch den Hopfen selbst, entweder vollständig oder zu einem hohen Prozentsatze invertiert. In der Stammwürze ist Rohrzucker entweder gar nicht oder nur in Spuren vorhanden. In der Würze reduzieren Invertzucker, Dextrose u. Lävulose, ferner Maltose u. beide Arten von Amyloinen (gärfähige u. unvergärbare) FEHLING'sche Lsg. direkt. Die erhaltene Cu-Menge wird als Maltose berechnet, was unrichtig ist. Man mufs für diese Zahl eine andere Bezeichnung einführen, als Maltose u. kann dazu das Wort Rohmaltose benutzen. Als Dextrosewert kann man die nach Invertierung gefundene Zuckermenge bezeichnen, zieht man davon ab die auf Dextrose umgerechnete Rohmaltose (direkt gewonnene Kupferzahl), so erhält man den Dextringehalt. Dafs letzterer nach dieser Methode zu niedrig ausfällt, hat Vf. bereits in einer früheren Arbeit (**90**. II. 361. 863) erwähnt, er nannte die in dieser Weise erhaltene Zahl Scheindextrin.

Zur Bestimmung der dextroseähnlichen Zuckerarten (Invertzucker, Dextrose, Lävulose) wendet man die Gärung mittels Saccharomyces apiculatus an u. vergleicht den Extraktgehalt vor u. nach der Gärung. Zur Bestimmung der Maltose hat man Gärung mit Monilia candida angewandt, zur Zeit müssen wir indessen anerkennen, dafs die Monilia candida noch nicht zur exakten Bestimmung der reinen Maltose

verwertbar ist, weil man nicht mit Sicherheit erkennen kann, ob die vergorene Substanz (neben Monosaccharaten) nur Maltose war. Bei Anwendung von Saccharomyces cerevisiae, nach ELION's Methode, bestimmt man ebenfalls nicht reine Maltose, denn aufser dieser werden auch die Monosaccharate, sowie ein Teil der dextrinartigen Körper, die gärungsfähigen Amyloine vergoren. Die ELION'sche Maltose ist also auch eine Art Rohmaltose.

Die Menge der unvergärbaren Amyloine läfst sich aus der Kupferreduktion nach der Gärung berechnen. Die Bestimmung der vergorenen Substanz geschah auf indirektem Wege nach der Tabelle von BALLING, wofür Verfasser seine Gründe ausführlich auseinandersetzt. Der Dextringehalt in der Bierwürze läfst sich zur Zeit noch nicht mit absoluter Genauigkeit bestimmen. Das Ergebnis ist nur ein annäherndes. (WBr. 8. 1—11. 2/1. [Dezember] Haag. Physiol. Lab. d. Zuidhollandschen Bierbrouwerij.) SACHSSE.

Alfred Jörgensen, *Sarcina.* Die Frage, ob durch Arten der Gattung Sarcina Krankheiten im Biere hervorgerufen werden können, ist noch eine offene. Die meisten Beobachtungen sind wohl dahin zu deuten, dafs es Arten von Sarcina giebt, welche im Biere keine Krankheiten erregen, auch wenn sie in gröfserer Menge entwickelt sind. Die Unters. einer längeren Reihe von Lagerbierproben, welche vom Vf. angestellt worden war, hat wieder gezeigt, wie unhaltbar die Behauptung ist, dafs die Sarcina-„Formen“ überhaupt Krankheiten im Biere erregen. In sämtlichen Proben zeigte sich eine Entwickelung der typischen Sarcinaformen im Bodensatze, aber keine einzige wurde bei 2—3-wöchentlichem Stehen bei Zimmertemperatur trübe, u. der Geruch u. Geschmack des Bieres war in dieser Probe ebenso fein, wie sonst. (WILL hat relativ häufig stärkere Sarcinaentwickelung mit gleichzeitiger Trübung durch dieselbe in Bieren mit dem Charakter der französischen u. belgischen, sowie in Bieren aus der Schweiz u. der Rheingegend beobachtet, niemals jedoch in dunklen bayerischen.) (ABH. 1890. 1569; VNa. 5. 319.) PROSKAUER.

J. Bourigeaud, *Über Biertreber.* Die Biertreber gehören zu den N-reichen Futter- u. Mästungsmitteln; getrocknete u. durch rationelle Arbeit gut ausgebeutete Treber enthalten:

Asche	4,50%	Verzuckerbarer Zellstoff	22,60%
Fett	0,60 „	Verdauliche Rohfaser	14,00 „
Eiweifs	38,90 „	Unbestimmt	8,30 „
Kohlehydrate	11,10 „		

(J. d'Agric. du Nord; VNa. 5. 327.) PROSKAUER.

Jar. Schula, *Die böhmischen Mälze des Jahres 1888.* Von 42 unters. Malzen ergaben sich Extrakte auf lufttrocknes Malz (bei 3,76—11,49% W.) berechnet zwischen 57,5—72,5%, ein Verhältnis von Zucker zu Nichtzucker wie 1:03—1:06 und eine Maximalacidität gleich 1,287% Milchsäure. Aus den weiter aufgeführten Analysen wird der Schlufs gezogen, dafs es vollauf notwendig sei, Malzeinkäufe nur auf grund chemischer Analysen abzuschliefsen. (Ber. Vers.-Anst. für Brau-Ind. in Böhmen. Heft 1. 16; VNa. 5. 327.) PROSKAUER.

J. E. Siebel, *Brauereiabfälle als Viehfutter.* Vf. weist nach, dafs keines der in einer Tabelle aufgeführten Materialien, d. i. Biertreber aus gemischter Maische, aus Malzmaische Malzkeime, gebrauchter Hopfen, ein vollkommenes Futter für sich selbst sei, dafs aber Biertreber denselben sehr nahe kommen und viel näher, als z. B. Ölkuchen. Die nachstehenden Analysen beziehen sich auf getrocknete Produkte:

	Biertreber, gemischte Maische	Biertreber, Malzmaische	Malzkeime	Gebrauchter Hopfen	Brauerhefe
N-freie Extraktstoffe . . .	41,41	45,62	49,89	43,86	28,27
Rohfaser	13,07	16,64	12,82	24,51	4,91
Proteïn	29,76	24,26	29,16	18,13	54,61
Fett	8,26	8,62	1,98	7,84	4,82
Asche	4,50	4,86	6,15	5,66	6,94
Verdauliche N-freie Extraktstoffe und Rohfaser . . .	44,42	45,62	49,89	21,90	unbest.
Verdauliches Proteïn . . .	25,29	20,62	25,32	5,44	„
Verdauliches Fett	6,61	6,89	1,58	5,50	„
Verdauliche Bestandteile . .	75,31	73,13	76,79	32,84	„
Nährstoffprozente	82,43	78,50	81,03	69,77	88,15
Ernährungsverhältnis . . .	1 : 2,4	1 : 3	1 : 21	1 : 66	unbest.

(Mitteil. zymotechn. Inst. Chicago; ABH. **30**. 1622; VNa. **5**. 327—28.) PROSKAUER.

O. Saare, *Hirsebier.* Auf Veranlassung des Reichskommissars Major v. WISSMANN war eine Probe Bieres, wie solches die deutsch-ostafrikanischen Neger aus Hirse herstellen und mit der Bezeichnung „Pombe“ versehen, unters. worden. Es stellt eine hellgelbe Fl. vor, mit starkem, die halbe Flasche bedeckenden Bodensatz mit Bruch- und Restteilen der verwendeten Hirse untermischt. Aufserdem enthielt der Bodensatz viel Stärkekörner, Kleisterflocken, Mycelreste von Schimmelpilzen, sehr zahlreiche wilde Hefen u. Bakterien. Die festen Bestandteile betrugen 1,19%. 100 g Pombe enthielten:

Wasser	93,61 g	Von der Trockensubstanz gelöst	2,83 g
Alkohol	2,37 g	Von der Trockensubstanz ungelöst	1,19 g
Trockensubstanz	4,02 g		

Die Trockensubstanz bestand aus:

Stärke	0,43 g	Von der Asche gel.	0,16 g
Zucker, als Dextrose	1,38 g	Davon ungel.	0,02 g
Dextrin	0,23 g	Proteïn	0,28 g
Säure, als Milchsäuse	0,50 g	Davon gel.	0,10 g
Asche	0,18 g	Davon ungel.	0,18 g

$D^{17,5}$. 1,0078; das Bier enthielt Salicylsäure. Die Stammwürze berechnet sich zu 7,6% B., der wirkliche Vergärungsgrad auf 62,5%. (WBr. **7**. 534; VNa. **5**. 330—31.) PROSKAUER.

Prud'homme, *Die Beizen in der Färberei und die Theorie von Mendelejeff.* Vf. hat Beziehungen gefunden zwischen den Nüancen, welche verschiedene Metallbeizen geben, und den Atomgewichten der Metalle. (Cr. **112**. 236—39. [26/1.*].) SACHSSE.

J. Arthur Wilson, *Türkischrotöl.* Die Darst. von Türkischrotöl beruht auf der Verseifung von Ricinusöl oder Olivenöl durch H_2SO_4, der Reinigung der erhaltenen Prodd. und der teilweisen Neutralisation. Das Türkischrotöl im eigentlichen Sinne wird nur aus Ricinusöl bereitet, u. man fügt zu diesem 15—40% konz. H_2SO_4 unter beständigem Umrühren und Vermeidung starker Temperaturerhöhung. Etwas SO_2 entwickelt sich durch Umsetzung der H_2SO_4 mit den Unreinheiten des angewandten Öles. Man wäscht mit Wasser, dem zur Vermeidung von Verlusten Kochsalz oder Glaubersalz zugesetzt wird, und neutralisiert mit Soda oder NH_3, aber nur unvollvollkommen, so dafs das erhaltene Prod. 1,3—1,5% Na_2O, 20—27% freie Fettsäuren, 25% verbundene Säuren u. Glyceride enthält; der Rest ist W. Man wendet das Öl

zum Beizen und Schönen, in der Türkischrotfärberei und nur zum Schönen in der Färberei mit gewöhnlichen Alizarinfarben an. Über die Konstitution des Türkischrotöles rekapituliert der Vf. die Ansichten von LUCHTI u. SUIDA, MÜLLER-JACOBS u. BENEDIKT u. ULZER. D. des Öles variiert von 1,017—1,035. Die Bestimmung des Gesamtalkalis erfolgt durch Titration mit H_2SO_4 unter Anwendung von Methylorange als Indikator. Ein Öl mit 0,8—1% Na_2O giebt eine milchige Emulsion, solches mit 1,2—15% giebt nur schwache oder gar keine Emulsion mit W. Zur Bestimmung der freien Fettsäuren l. man in A. oder A.-Ä. und titriert unter schnellem Umschütteln bei Vermeidung von Temperaturerhöhung mit alkoh. Kalilsg. und Phenolphtaleïn als Indikator. In einem 45%-igem Öle schwankt der Gehalt an freien Fettsäuren, berechnet auf Sulforicinolsäure von 22—30%. Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an fettigen Substanzen empfiehlt der Vf., 10 ccm gesättigter Kochsalzlsg. in einen kugelförmigen Scheidetrichter zu bringen und dann 5—6 ccm der Probe; etwa 0,5 ccm HCl, D. 1,2, werden zugefügt, es wird geschüttelt, 50 ccm Ä. werden zugesetzt, u. es wird von neuem geschüttelt. Man bringt die äther. Schicht in eine trockene Flasche, schüttelt die wsr. von neuem mit 25 ccm Ä., bringt die äther. Schicht zu der ersten, dampft beide zur Trockne und fügt 25—30 ccm abs. A. zu, schüttelt u. läfst einige Zeit stehen, giefst durch ein trockenes Filter, wäscht mit A., sammelt das Filtrat mit dem Waschalkohol in einem tarierten Gefäfs und trocknet auf dem Wasserbade. (JSI. **10**. 26—29. Manchester Sektion. [9/1.*].) BODL.

Scheurer-Kestner, *Untersuchung über das Türkischrotöl.* Die Unters. bezieht sich ausschliefslich auf ein Prod., welches man durch Einw. konz. Schwefelsäure auf Ricinusöl erhält, u. das zum gröfsten Teile aus Sulforicinolsäure besteht, in der, wie BENEDICT u. ULZER (**87**. 882) gezeigt haben, die Sulfongruppe mit dem Kerne durch Sauerstoff und nicht durch Kohlenstoff verbunden ist. Neben dieser Sulfosäure enthält das Türkischrotöl fette Säuren, welche aus der Zers. u. Umwandelung der Sulfosäure hervorgehen u. je nach den Umständen, unter welchen die Auswaschung des Rohproduktes mit W. vorgenommen wird, in gröfseren oder geringeren Mengen entstehen. JUILLARD (**90**. II. 689) hat erkannt, dafs diese Säuren durch Polymerisierung durch Einw. von Schwefelsäure sich bilden. Nach demselben enthält das Türkischrotöl Sulforicinolsäure mit Polyricinolsäuren, deren Kondensation bis zur Pentaricinolsäure gehen kann. Auch Verfasser giebt das Vorhandensein von polymerisierten Säuren zu, wenn er es auch niemals mit so stark kondensierten Prodd. zu thun gehabt hat wie JUILLARD. Dieser Unterschied beruht darauf, dafs JUILLARD zur Trennung der Sulfosäure von den Waschwässern Kochsalz angewendet hat, welches mit der Schwefelsäure HCl entwickeln mufste, deren Polymerisationsvermögen JUILLARD selbst erkannt hat. Vf. hat statt des Kochsalzes Na-Sulfat angewandt, wodurch dieser Übelstand vermieden wird. Er hält das Türkischrotöl für ein Gemenge von Sulforicinolsäure, einer festen und bei gewöhnlichen Temperatur beständigen Verb., mit Mono- und Diricinussäure. Die Sulfoverbindung enthält W., welches sie bei 120° verliert u. unl. wird, sie zerfällt in Schwefelsäure u. eine ölige Säure. Die Sulfoverb. giebt die nach gelb hinziehenden Nüancen, während die polymerisierten fetten Säuren die nach Blau gehende Carminnüance geben. (Cr. **112**. 158—60. [19/1.*].) SACHSSE.

E. H. Farmer, London. *Verbesserungen in der Photographie.* Bromidgelatineplatten, die sonst wie gewöhnlich hergestellt, aber mit keinem härtenden Material versetzt sind, werden exponiert u. wie gewöhnlich entwickelt u. darauf eine Minute in eine 20%-ige Lsg. von Ammoniumdichromat getaucht. Das Dichromat soll die Gelatine um so mehr härten, je mehr Silber darin abgelagert ist. Man wäscht und trocknet und kann die Platte wie gewöhnliche Chromgelatineplatten benutzen. (EP. 17 773. 7/11. 89.; JSI. **10**. 66.) BODLÄNDER.

Otto N. Witt, *Der Primulinprozeſs und das Feer'sche Verfahren.* Beide Prozesse haben das gemeinsam, daſs der Bilderzeuger eine organische Substanz ist, unterscheiden sich aber dadurch, daſs in dem Primulinprozesse die belichteten Stellen die Eigenschaft verlieren, sich in einen Farbstoff zu verwandeln, so daſs dabei die Kopie eines Negativs ein Negativ, die eines Positivs ein Positiv wird (**90.** II. 984), während bei dem FEER'schen Verfahren die angewandten Substanzen, diazosulfonsaure Salze, durch das Licht die Eigenschaft erhalten, sich mit Phenolen oder Aminen zu Farbstoffen zu kombinieren. Man braucht hierbei also ein Negativ, um ein Positiv zu erhalten. Durch geeignete Wahl der im Lichte aufeinander reagierenden Diazosulfonsäuren und der Phenole u. Amine ist es möglich, fast jede beliebige Nuance zu erzeugen. Über den praktischen Wert beider Verfahren giebt der Vf. kein Urteil ab. (Vortrag im Kongreſs von Freunden der Lichtbildkunst. PhotW. 1890. 345; IB. **28.** 34—36.) BODLÄNDER.

Scheurer-Kestner, *Verbrennungswärme der Steinkohle.* Zur Bestimmung derselben kann man ebenfalls sehr vorteilhaft BERTHELOT's calorimetrische Bombe anwenden, nur sind dabei zwei Punkte zu beachten. 1. Nach BERTHELOT muſs man bei allen diesen Bestimmungen eine Korrektur wegen der entstandenen Salpetersäure anbringen, deren Menge nach der Verbrennung titrimetrisch ermittelt wird. Steinkohle enthält indes in fast allen Fällen Schwefel, aus welchem Schwefelsäure entsteht, so daſs man also ein Gemenge von zwei Säuren titriert. Um die genaue Rechnung ausführen zu können, muſs man daher vor der Verbrennung die Menge Schwefel, welche in der Kohle vorhanden ist, bestimmen. Bei wissenschaftlichen Unterss. fällt dieser leicht zu beseitigende Übelstand nicht groſs ins Gewicht, bei praktischen Unterss. kann man diese Art von Korrektionen überhaupt unterlassen, da die Verbrennungswärme des Stickstoffes zu unbedeutend ist, u. die Verbrennungswärme des Schwefels in dem Ofenfeuer ebensogut ausgenutzt wird wie in der Bombe. 2. Die Aschenbestandteile lassen sich nach der Verbrennung in der Bombe nicht bestimmen, und man muſs also mit Durchschnittsproben arbeiten, was in geringem Grade die Genauigkeit der Rechnung beeinträchtigt. Diese kleinen Übelstände werden aber durch die Vorteile der Bombe weit überwogen. Bei Anwendung derselben fand Vf. immer etwas niedrigere Verbrennungswärmen für Steinkohlen als er mit dem Calorimeter von FAVRE und SILBERMANN früher (1869) und auch jetzt wieder fand, ohne die Ursache dieses Unterschiedes angeben zu können. (Cr. **112.** 233—36. [26/1.*].) SACHSSE.

Morton-Liebschütz, *Unterscheidung der Nitrierungsprodukte der Cellulose mittels des Mikroskopes.* Die Nitrierungsstufe der Cellulose will Vf. durch das Polarisationsmikroskop erkennen. Man beobachtet einige Fäden der zu unters. Baumwolle mit einem Polarisationsmikroskop ohne Selenitplatte bei 90facher Vergröſserung u. benutzt als Lichtquelle eine Petroleumlampe mit breitem Dochte. Es zeigt sich, daſs eine Nitroglycerin gelatinierende Nitrocellulose ein Gemisch gelber u. blauer Fäden darstellt. Eine solche Nitrocellulose hat, wie der Versuch im Nitrometer ergiebt, 54% HNO_3 fixiert u. bildet nach der Gelatinierung u. Mischung mit den anderen, plastischen Dynamit erzeugenden Stoffen eine elastische M., welche das Nitroglycerin energisch zurückhält. — Beobachtet man unter gleichen Bedingungen nur gelbe Fasern, so kann man sicher sein, daſs das Prod. für die Bereitung der Sprenggelatine völlig wertlos ist. Eine solche Nitrocellulose ist lediglich Tetranitrocellulose. — Trinitrocellulose ist leicht an dem sehr groſsen Glanze der Fasern und an der wenig ausgeprägten schiefergrauen Farbe zu erkennen. Prodd., welche sich durch einen sehr geringen Gehalt an Fasern von gelbem Aussehen auszeichneten, ergaben sich als fast reine Pentanitrocellulose, welche Vf. als die eigentl. Sprenggelatine bezeichnen möchte. — Vorstehende qualitative Proben eignen sich nicht zur Unterscheidung gelatinierter u. darauf vom Nitroglycerin getrennter Prodd. Vf. hofft je-

doch, bei Nitrooxy- u. Nitrohydrocellulosen gute Resultate zu erhalten. (Msc. [4.] **5**. 119—20.) HEFELMANN.

Rudolf Hefelmann, *Nachweis von tierischem Leim im Papiere.* W. HERZBERG hatte früher darauf hingewiesen, daſs die Rk. mittels $HgCl_2$ in alkal. Lsg. wenig empfindlich ist. Vf. gründet eine sichere, wenn auch etwas umständlichere Probe auf die ältere Beobachtung H. FLECK's, zufolge deren tierischer Leim aus wss. Lsg. durch eine Reihe von Salzen, wie z. B. $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4, KCl etc. wasserfrei ausgeschieden wird. — 10 g fein zerschnittenen Papieres werden in einer Porzellanschale mit 120 ccm W. ausgekocht, die Lsg. bis auf 25 ccm eingedampft, heiſs durch ein Faltenfilter filtriert u. das Filtrat mit 5 g K_2SO_4 versetzt u. durchgeschüttelt, bis sich ein flockiger Nd. von wasserfreiem Leime gebildet hat. Man filtriert diesen ab, spritzt denselben in die Spitze des Filters, reiſst die Spitze ab, trocknet sie zwischen Filtrierpapier, um durch Glühen mit Natronkalk auf N zu prüfen. (Auch bei Ggw. von Caseïn, das man neuerdings zuweilen in Papieren antrifft, ist obige Probe anwendbar. D. Ref.). Bei Papieren, welche lediglich aus Pflanzenfasern bestehen und nicht mit N-haltigen Farbstoffen gefärbt sind, kann man die Abscheidung des tierischen Leimes umgehen u. die NH_3-Rk. mit Natronkalk direkt vornehmen. (Pap. **15**. 1279. Leipzig. Lab. des Vfs.) HEFELMANN.

Patente.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung roter, Baumwolle direkt färbender Farbstoffe aus Diamidophenyltolyl.* Ersetzt man in den Patenten Nr. 28 753, 35 615, 39 096, 41 095, 41 362, 43 125, 40 954, 41 761, 42 771 und 43 169 das Benzidin, bezw. Tolidin durch das Diamidophenyltolyl und kombiniert die aus diesem erhaltene Diazoverbindung mit den in den obigen Patenten genannten Naphtylaminsulfonsäuren etc., so entstehen rote Farbstoffe, welche die Baumwolle direkt anfärben. (Pbl. **11**. 864. DRP. 53 968. 6/12. 88.)

A. Leonhardt & Co. Anilinfarben und chemische Fabrik, Mühlheim (Hessen). *Darstellung grüner Azinfarbstoffe.* In gleicher Weise wie in dem Verfahren des Patentes Nr. 40 886 das EBERT und MERZ'sche Dioxynaphtalin durch Erhitzen mit Anilin in Ggw. von Salzsäure in ein Diphenylnaphtylendiamin umgewandelt wird, aus welchem durch Kombination mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin ein blauer Farbstoff entsteht, wird hier das isomere Dioxynaphtalin (F. 216°), welches mittels Kalischmelze aus der β-Naphtol-β-sulfosäure entsteht, in das entsprechende Diamin übergeführt und aus letzterem durch Erwärmen in geeigneten Lösungsmitteln mit Nitrosodimethylanilinsalzen ein grüner Farbstoff erhalten. (Pbl. **11**. 883. DRP. 54 087. 24/12. 89.)

Farbenfabriken, vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld. *Darstellung von Carvacroljodid.* Eine verdünnte Lsg. von 1,5 Carvacrol in 1,6 kg Natron wird mit 10,16 kg Jod u. 10,16 kg Jodkalium versetzt u. alk. gemacht. Es fällt ein gelber Niederschlag aus, welcher durch Waschen mit W. gereinigt wird. Das so erhaltene neue Jodsubstitutionsprod. stellt ein gelbbraunes Pulver dar, welches unlösl. in W. ist, schwer l. in A., leicht in Ä., Lg., Chloroform und Olivenöl und soll wie die Produkte des Hauptpatentes u. der Zusatzpatente 52 828 u. 52 833 zu pharmazeutischen Zwecken Verwendung finden. (Pbl. **11**. 898. DRP. 53 752. 25/2. 90; III. Zus.-Pat. zu 49 739. 9/3. 89. — C. **90**. I. 368.)

Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. R. *Darstellung von Naphtolsulfamidsulfosäure.* Das Natronsalz der ζ-Naphtoldisulfosäure des Patentes 52 724 wird in starke Ammoniakflüssigkeit eingetragen, worin es sich unter Bildung einer neuen Verb. löst, welche aus der Lsg. durch vorsichtiges Eindampfen oder durch Zusatz von A. und Ä. abgeschieden werden kann. Diese Verb. ist das Natrium-

ammoniumsalz der ζ-Naphtolsulfamidsulfosäure. Aus der nicht zu verd. Lsg. dieses Salzes scheidet sich auf Zusatz von verd. Salzsäure das saure Natronsalz in Nadeln ab. (Pbl. 11. 904. DRP. 53 934. 31/3. 89.)

Farbenfabriken, vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld. *Darstellung von Baumwolle direkt färbenden gelben Azofarbstoffen aus den geschwefelten Kondensationsprodukten des p-Toluidins.* Läßt man die Diazoverbb. des Thio-p-toluidins (F. 191°), bezw. der Primulinbase oder von deren Sulfosäuren in eine essigsaure Lsg. der Sulfosäuren derselben geschwefelten Kondensationsprodukte des p-Toluidins einlaufen und erwärmt die Mischung nach mehrtägigem Stehen so lange auf 60—80°, bis eine Probe sich in Sodalösung mit rein gelber Farbe löst, so erhält man durch Aussalzen grüngelbe, direkt färbende Azofarbstoffe. (Pbl. 11. 904. DRP. 53 935. 28/4. 89.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M. *Darstellung von Dehydrothio-p-toluidin.* Ein zur Bildung von Thioflavinen besonders geeignetes Basengemenge erhält man, wenn man die Einw. des p-Toluidins auf Schwefel bei Temperaturen über 180° unter Zusatz von Naphtalin vor sich gehen läßt u. dabei die Schwefelgemenge gegenüber der Angabe des Patentes Nr. 35 790 verdoppelt. (Pbl. 11. 904. DRP. 53938. 10/12. 89.)

L. Casella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung eines roten Disazofarbstoffes.* Der aus Tetrazodiphenyl mit 1 Mol. p-Naphtol-λ-disulfosäure u. 1 Mol. Phenol entstehende gemischte Disazofarbstoff ist besonders wegen seiner Unbeständigkeit gegen Alkalien wenig brauchbar. Wenn man jedoch das basische Natronsalz dieses Körpers mit ätherschwefelsauren Salzen oder Halogenalkylen erhitzt, so wird ein gegen Säuren u. Alkalien gänzlich unempfindlicher, scharlachroter Farbstoff erhalten, welcher ungebeizte Baumwolle, Wolle u. Seide in saurem, neutralem oder alkalischem Bade färbt. (Pbl. 11. 924. DRP. 54 084. 28/7. 89.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld. *Darstellung von Farbstoffen der Phtaleïngruppe aus Dioxybenzoylbenzoësäure u. Substitutionsprodukten derselben.* Durch Erhitzen von Fluoresceïn mit Natronhydrat auf 130—135° wird dasselbe gespalten und aus der in W. gelösten Schmelze läßt sich durch Zusatz von Säure die entstandene Dioxybenzoylbenzoësäure abscheiden, welche bei der Behandlung mit Brom ein Mono- u. Dibromprodukt liefert. Diese Dioxybenzoylbenzoësäuren geben nun beim Zusammenschmelzen mit m-Amidophenol oder dessen Alkylderivaten in Ggw. von Kondensationsmitteln Farbstoffe, welche ihrer Konstitution nach in der Mitte zwischen dem Fluoresceïn und dem Rhodamin stehen, da nur eine der beiden Hydroxylgruppen durch eine Amidogruppe ersetzt ist. Ihren färbenden Eigenschaften nach stehen dieselben dem Fluoresceïn näher als den Rhodaminen. (Pbl. 11. 925. DRP. 54 085. 9/8. 89.)

R. Hirsch, Berlin. *Trennung von Benzidin, Methylbenzidin und Tolidin.* Wird ein Gemenge von Nitrobenzol u. o-Nitrotoluol in molekularen Verhältnissen bei Ggw. von A. u. Natronlauge der Reduktion mit Zinkstaub unterworfen, so ist das Endprodukt der Rk. ein Gemenge von Hydrazobenzol, Hydrazotoluol u. Methylhydrazobenzol. Eine scharfe Trennung dieser Hydrazoverbb. gelingt nicht; deshalb wird zweckmäßig nach dem Abdestillieren des A. mit Salzsäure umgelagert u. eine Trennung der drei Basen Benzidin, Tolidin u. Methylbenzidin dadurch bewirkt, daß man durch Auskochen mit W. das Benzidin u. Methylbenzidin auszieht, aus der erkalteten Lsg. dieser beiden Basen durch Schwefelsäure den größten Teil des Methylbenzidins als Sulfat abscheidet und aus dieser letzteren Ausscheidung das Methylbenzidin durch Kochen mit verd. Natronlauge gewinnt. (Pbl. 11. 956. DRP. 54 112. 24/7. 89.)

Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis, Paris. *Darstellung von grünlichblauen Farbstoffen aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und p-Toluidin.* Tetramethyldiamidobenzhydrol wird in salz- oder schwefelsaurer Lsg. mit p-Toluidin kondensiert. Hierbei entstehen Leukobasen, welche bei der Oxydation Farbstoffe liefern. Vorteilhafter werden jedoch diese Leukobasen zunächst benzyliert u. die erhaltene dibenzylierte Base wird sulfuriert. Das Natriumsalz der entstandenen Sulfosäure wird alsdann in der Kälte mit Bleisuperoxyd und Salzsäure oxydiert. Die resultierende Farbstofflsg. wird entweder in konz. Form in den Handel gebracht, oder es wird aus derselben mittels Natriumdisulfat der Farbstoff gefällt. (Pbl. 11. 957. DRP. 54 113. 16/8. 89.)

L. D. Huguénin & Co., Basel, Schweiz. *Darstellung von Gallocyaninfarbstoffen.* Durch Einw. von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf die Kondensationsprod. von Tannin mit α- u. β-Naphtylamin erhält man Farbstoffe, welche den im Patent 19580 beschriebenen ähnlich sind. Der Farbstoff aus α-Naphtylamin ist etwas löslicher als der aus β-Naphtylamin und zeigt eine mehr rotviolette Nüance als dieser. Zwecks ihrer Anwendung werden beide mit Natriumdisulfit in die ll. Doppelverb. übergeführt. (Pbl. **11**. 957. DRP. 54114. 22/9. 89.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld. *Darstellung fuchsinroter Azofarbstoffe aus der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S.* Durch Einw. von Diazobenzol u. dessen Homologen auf Naphtosulfosäuren wurden bisher orangefarbige bis gelbrote Azofarbstoffe erhalten. Wendet man hingegen diejenige Dioxynaphtalinsulfosäure an, welche durch Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 gewonnen wird, so entstehen fuchsinrote Farbstoffe von grofser Klarheit, welche als Ersatz für Säurefuchsin sehr gut geeignet sind u. sich durch grofse Lichtechtheit auszeichnen. (Pbl. **11**. 957. DRP. 54116. 25/10. 89.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld. *Darstellung direkt färbender Azofarbstoffe aus Diamidoditoluylenoxyd.* In gleicher Weise wie aus dem Diamidodiphenylenoxyd nach dem Patent 51570 Disazofarbstoffe erhalten werden, lassen sich brauchbare Farbstoffe aus dem nächst höheren Homologen, dem Diamidoditoluylenoxyd darstellen, welches letztere nach dem Patent 50140 durch Verschmelzen von o-Tolidindisulfosäure mit kaustischem Alkali gewonnen wird. Die Prod. färben blauer als die entsprechenden Tolidinfarbstoffe, sind jedoch etwas gelber als die aus dem Diamidodiphenylenoxyd erhaltenen. (Pbl. **11**. 957. DRP. 54154. 12/5. 89; Zus.-Pat. zu 51570. 24/4. 89; C. **90**. II. 191.)

Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis, Paris. *Darstellung von Farbstoffen aus Nitrosodialkylanilin und Dinitro-m-dimethylamidodiphenylamin.* Durch Vermischen von Dinitrochlorbenzol mit m-Amidodimethylanilin in alkoh. Lsg. u. Erwärmen auf dem Wasserbade wird zunächst Dinitro-m-Dimethylamidodiphenylamin dargestellt. Dieses wird mit salzsaurem Nitrosodialkylanilin in essigsaurer oder alkoh. Lsg. erhitzt u. durch Zusatz von Kochsalz der Farbstoff als braunrote, glänzende M. ausgeschieden. Derselbe färbt Wolle und tannierte Baumwolle blauviolett und Seide violett. (Pbl. **11**. 957. DRP. 54157. 18/12. 89.)

Notizen.

P. Nielsen, *Düngungsversuche mit Jauche in den Jahren 1887—89.* (Landmandsblade XXIII. Nr. 20. 21. 22. 1890. S. 315—21. 334—36. 347—52. — BIED. **19**. 737—46.)

J. Moravek, *Kopfdüngung mit Chilisalpeter zur Rübe.* (Österreichisches landwirtschaftl. Wochenblatt. XVI. Jahrg. 1890. Nr. 31. 265—66. — BIED. **19**. 748—49.)

V. Dircks u. **J. Sebelien**, *21jährige Düngungsversuche auf der landwirtschaftlichen Staatshochschule zu Aas, Norwegen.* (Beretning om den höjere Landbrugsskole. Aas 1888—89. Christiania 1890. 52—71; BIED. **19**. 808—14.)

W. v. Knieriem, *Über die Wirkung künstlicher Düngemittel auf Kleegrasfeldern und Wiesen.* (Baltische Vochenschr. f. Landwirtschaft 1890. Nr. 42 und 43; BIED. **19**. 814—17.)

J. H. Gilbert, *Ergebnisse von Feldversuchen zu Rothamsted über das Wachstum von Leguminosen während einer Reihe von Jahren auf ein und demselben Lande.* (Results of experiments at Rothamsted on the growth of leguminous crops, for many years in succession on the same land; being with additions a lecture delivered Novemb. 1. 1889, at the R. Agric. College, Cirencester by J. H. GILBERT etc. — From the Agricultural Students Gazette New series. Vol. IV. Parts V, VI. 60 Seiten Oktav. — BIED. **19**. 821—42.)

Schlufs der Redaktion: den 24. Febr. 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band I. No. 12. 18. März.

Apparate.

R. Ebert, *Ein bequemer Apparat zur Schmelzpunktbestimmung.* Grund zur Konstruktion des Apparates war die Beobachtung, dafs FF., die einerseits im Luftbadapparate von SCHULTZ und ANSCHÜTZ, andererseits im H_2SO_4-Bade gewonnen, waren, bei derselben Substanz oft bis zu 10° differierten. Optischen Apparaten giebt Vf. im allgemeinen, stets aber bei Mischungen, den Vorzug vor akustischen, d. h. Apparaten mit Läutesignal. — Der Apparat (Fig. 36) besteht aus einem Reagiercylinder von 180 mm Länge u. 25 mm Weite. 15 mm vom Boden entfernt liegt ein möglichst gut hineingepafstes Platinsieb, das eine langsame, aber gleichmäfsige Durchwärmung des H_2SO_4-Bades befördern soll. Oben ist der Cylinder mit Asbestpappe oder Pb-Blech überdeckt, durch deren Mitte das Thermometer, dessen Gefäfs dem Pt-Sieb bis auf 1,5 mm nahe kommt, geht. Die Säure füllt man bis auf ca. 20 mm unter die Cylinderöffnung, so dafs das Thermometer bis über 100° oder bei einem bei 80° beginnenden GEISSLER'schen K.-Thermometer bis 200° in der h. Säure steckt. Korrekturen sind dann überflüssig. Rechts und links neben dem Thermometer sind durch Öffnungen des Deckels die Kapillaren eingelassen. Durch das Pb-Blech oder unter den Asbestdeckel hineingeht fast bis auf das Pt-Sieb noch eine Kapillare, die unten rechtwinklig umgebogen ist u. zur Einführung eines langsamen Luftstromes behufs noch besserer Wärmeverteilung dient. Dieses Röhrchen ist mittels Gummischlauches, der einen Schraubenquetschhahn trägt, mit dem einen Tubus einer dreihalsigen WOULFF'schen Flasche verbunden; die anderen Tuben tragen eine entsprechend hohe, die H_2SO_4-Säule des Bades überragende, unten ausgezogene Glasröhre zur Einführung des Druckwassers u. einen Heber mit Quetschhahn zur Entleerung der Flasche. — Ein Durchrühren des H_2SO_4-Bades ist bei der vorliegenden Anordnung unnötig, die

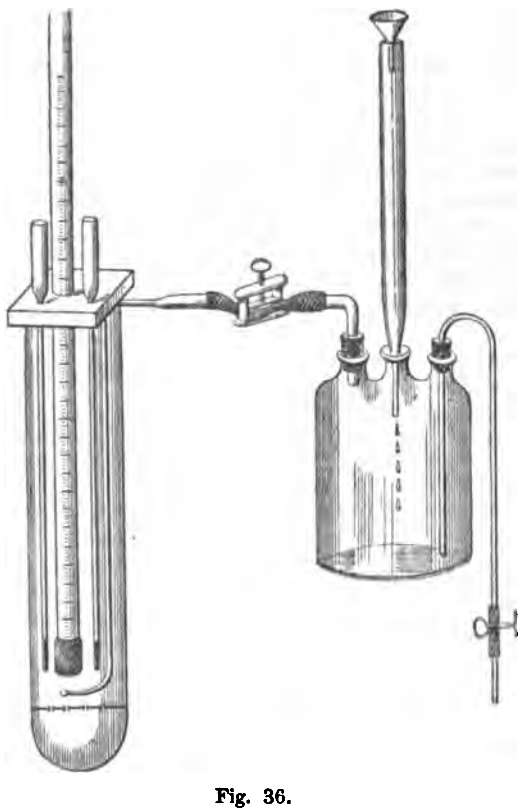


Fig. 36.

H_2SO_4 hält sich lange, zumal wenn der Luftstrom durch ein $CaCl_2$-Rohr getrocknet wird, u. eine Belästigung durch H_2SO_4-Dämpfe findet nicht statt, da sich diese am Deckel, bei genügend langem Cylinder, kondensieren. (ChZ. **15**. 76.) HEFELMANN.

R. Fuefs, *Ein neuer Erhitzungsapparat für das Reflexionsgoniometer.* Vf. hofft, dafs der von ihm konstruierte Apparat bei leichter Handlichkeit gestatte, den Krystall auf hohe Temperatur zu bringen u. auf solcher beliebig lange Zeit zu erhalten, ohne dafs für das Goniometer störende Einwirkungen von Seiten der Wärmequelle zu befürchten seien. Die Erwärmung geschieht durch Luftbad; der Wärmezuleiter ist ein Kupferstab; der heifse Luftraum wird von einer mit Fenstern versehenen kleinen Kupferhohlkugel gebildet, in welche von oben her Thermometer, von unten her der gläserne Krystallträger einschiebbar sind. Die betreffenden Metallteile sind durch geeignete Umwickelung mit schlechten Wärmeleitern und durch einen äufseren Blechmantel vor Ausstrahlung geschützt, so dafs es möglich ist, schon nach kurzer Zeit durch Erhitzen des frei hervorstehenden Endes des Kupferstabes in der mit demselben metallisch fest verbundenen Kugel eine konstante Temperatur von 300° zu erzeugen. (MJa. 1890. I. 161—65.) SAUER.

P. N. Raikow, *Verbesserter Kipp'scher Gasentwickelungsapparat.* Wie die Fig. 37 zeigt, sind nicht, wie gewöhnlich, die Kugeln *b* u. *c*, sondern die Kugeln *a* u. *b* aus einem Stück hergestellt, so dafs zwischen letzteren kein Tubulus, der bei den KIPP'schen Apparaten oft undicht ist, besteht. Das Kommunikationsrohr *x* geht unbeweglich durch *b* hindurch u. ist an seinem unteren Ende nach oben gebogen, damit die Säure beim Abwärtsfliefsen das abgeschiedene Salz nicht aufrührt. *x* ist bei *k* etwas ausgebreitet u. sternförmig gemacht, wie Fig. 38 im Durchschnitt zeigt; es dient an dieser Stelle als Ersatz des sonst beweglichen, siebartigen Teiles. — Der untere Teil von *b* ist stöpselförmig etwas länger ausgezogen und verschliefst die Mündung von *c* luftdicht. *c* füllt sich beim Eingiefsen der Säure in *a* so weit mit derselben, bis das Niveau den Rand des unteren Endes von *b* erreicht, worauf die Fl. in *b* aufsteigt. Im Raume *p* zwischen dem verlängerten Teile von *b* u. dem oberen Teile von *c* wird dabei stets eine gewisse Menge Luft abgesperrt, welche verhindert, dafs die Fl. den angefetteten Tubus von *c* berührt. Ein Steigen der Fl. in *p* würde, gleichviel ob der Apparat in Gang ist oder nicht, eine Undichtheit des Tubus indizieren. — Eine weitere Verbesserung des KIPP'schen Apparates hat Vf. durch luftdichte Einführung einer Reduktionsröhre *r* durch den Gummistopfen des Tubus von *a* erzielt. *r* wirkt nach Art der MARIOTTE'schen Flasche; reicht das untere Ende von *r* tiefer in *x* hinab, als der Rand des nach oben gebogenen unteren Endes von *x*, so kann die Fl. aus *a* nicht ausfliefsen,

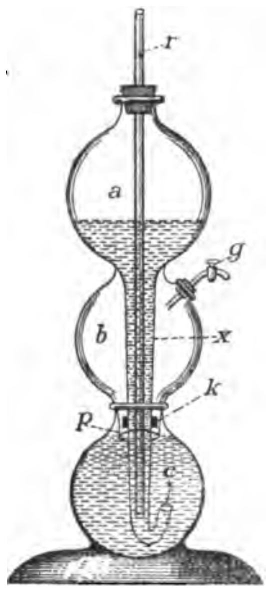
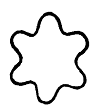


Fig. 37.


Fig. 38.

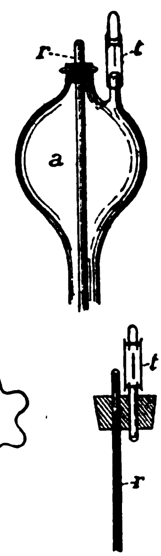


Fig. 39.

auch dann nicht, wenn *c* von *b* u. *a* getrennt wird; auf diese Weise kann *c* gereinigt werden, selbst wenn der Apparat gefüllt ist, was bei dem KIPP'schen Apparate bekanntlich nicht möglich ist. — Um es endlich zu ermöglichen, daß das Gas aus *b* mit konstanter und beliebig kleiner Geschwindigkeit ausströmen kann, hat Verf. ein BUNSEN'sches Gasventil *t* mit *a* verbunden, wie Fig. 39 illustriert. Das Ventil muß sich nach außen ganz leicht öffnen lassen, sonst aber luftdicht schließen. Ist der Tubus von *a* luftdicht verschlossen u. *r* bis zu einer gewissen Tiefe in den App. eingeschoben, so fließt das Gas beim Öffnen des Hahnes *g* mit einer Geschwindigkeit aus, deren Maximum den Druck der Flüssigkeitssäule zwischen dem unteren Ende von *r* u. dem Niveau der Fl. in der unteren Kugel *c* nicht überschreitet. Einen Gasstrom von geringer u. konstanter Geschwindigkeit erzielt man, wenn man das untere Ende von *r* einige mm höher stellt als den unteren Teil der Zn-Schicht (bei Darst. von H) und darauf *g* öffnet. Es nimmt dann nur ein Teil des Zn an der Rk. teil, während der höher als das untere Ende von *r* gelegene Rest des Zn auch bei ganz geöffnetem Hahn außer Rk. bleibt. — Da das Funktionieren des Apparates durch Eindringen einer gewissen Menge Luft durch *r* bedingt ist, so gerät die Luft beim Schließen von *g* unter mehr als Atmosphärendruck, zu gleicher Zeit öffnet sich jedoch das BUNSEN'sche Ventil *t* u. gleicht den Druck im Apparate aus. *t* muß sich von selbst öffnen, wenn die Fl. in *r* etwa die Mitte von *a* erreicht hat. Die Stärkegrenze von *t* ist daher vorerst versuchsweise ein für allemal zu bestimmen. — Zur Beschickung von *b* schließt man den Tubus von *a* luftdicht mit dem Gummistopfen, schiebt *r* möglichst tief in den Apparat u. entfernt den Stopfen des Tubus von *b*. Die Fl. im Apparate bleibt dabei unbeweglich (auch KIPP'sche Apparate können derart beschickt werden). Soll der Apparat nicht mehr benutzt werden, so schiebt man *r* möglichst tief in denselben ein, wodurch der Druck im Innern des Apparates aufgehoben u. die Gefahr zufälligen Ausströmens von Gas aus dem App. beseitigt wird. (ChZ. **15**. 147—48. Sofia. Lab. d. Staatsgymn.) HEFELMANN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Vivian B. Lewes, *Über gasförmige Beleuchtungsmittel.* (Forts. von **91**. I. 302 u. 393.) Das Ölgas kann für sich nicht als Leuchtgas verwendet werden, da es eine rußende, wenig helle Flamme giebt u. nicht weit geleitet werden kann; beide Übelstände werden aber gehoben, wenn man das Gas mit reinem Sauerstoff vermischt, u. wenn die Prozesse, billigen Sauerstoff zu liefern, ausgebildet werden, so wird es durch Vermischung des Kohlengases mit sauerstoffhaltigem Ölgas möglich sein, die Leuchtkraft desselben um 40% zu steigern.

Gasflammen brennen wegen der kühlenden Wirkung des Brenners nicht unmittelbar an dessen Mündung; man muß, um diesen bei kleinen Flammen bedeutenden Übelstand zu vermeiden, den Brenner aus schlechtleitendem Material herstellen u. den Strom so regulieren, daß das Gas nicht zu schnell ausströmt, u. den Hahn in genügende Entfernung von der Ausströmungsöffnung bringen, damit nicht jede Reibung in demselben die Flamme unbeständig macht. Von den einzelnen Formen der Brenner sind die Schmetterlingsbrenner die schlechtesten, weil die breite Oberfläche der Flamme durch die umgebende Luft so gekühlt wird, daß die Flamme zum großen Teil entleuchtet wird. Die Rundbrenner leiden an dem Übelstande, daß die innere Oberfläche der Flamme ihr Licht erst durch dieselbe senden muß, um es in das Zimmer zu werfen, wodurch deren Leuchtfähigkeit um 25% geschädigt wird. Am besten sind die Regenerativbrenner, bei welchen Gas und Luft durch die Hitze der Flamme vorgewärmt werden. — Ein Nachteil aller Gasflammen ist die Verschlechterung der Luft zunächst durch Entziehung von Sauerstoff u. Bildung von W. und

CO_2. Hierbei sind Regenerativbrenner am wenigsten schädlich, wie folgende Tabelle zeigt.

	Leuchtkraft in Kerzen für 1 Kubikfufs Gas	Verbrennungsprodukte auf eine Kerze	
		CO_2	Wasserdampf
Schmetterlingsbrenner	2,9	0,18 Kubikfufs	0,46 Kubikfufs
Rundbrenner	3,3	0,16 „	0,40 „
Regenerativbrenner	10,0	0,05 „	0,13 „

Und dasselbe ergiebt sich durch einen Vergleich mit der Luftverschlechterung durch andere Leuchtmittel u. durch die menschliche Atmung bei einem Zimmer von 16 × 12 × 10 engl. Fufs Inhalt, in welchem 32 Kerzen Licht entwickelt werden:

Leuchtmittel	Verbrauch an Material D.	Verbrauch an Sauerstoff Cbf.	Wasserdampf Cbf.	CO_2 Cbf.	Luftverschlechterung entsprechend der Atmung von erwachsenen Personen Zahl
Wallratkerzen . .	3840	19,27	13,12	13,12	21,8
Paraffinöl	1984	12,48	7,04	8,96	14,9
Gas	Cbf.				
Schmetterlingsbrenner . , . .	11,0	13,06	14,72	5,76	9,6
Rundbrenner . . .	9,7	11,52	12,80	5,12	8,5
Regenerativbrenner	3,2	3,68	4,16	16,0	2,6

Gasflammen unterscheiden sich aber dadurch wesentlich zu ihrem Nachteil von anderen Leuchtmitteln, dafs aus ihnen nicht nur W. u. CO_2, sondern auch CO und Acetylen entweichen. Man nimmt gewöhnlich an, dafs in der äufseren, nicht leuchtenden Zone der leuchtenden Flammen vollständige Verbrennung stattfindet, so dafs kein unverbranntes brennbares Gas in die Atmosphäre tritt. Dies ist nicht wahr, wie der Vf. durch Unters. der Luft bewies, die von einem leuchtenden Rundbrenner und von einer nicht leuchtenden Bunsenflamme aus der Nähe der äufsersten Zone abgesaugt wurden:

	N_2	W.	CO_2	CO	O_2	CH_4	H_2	C_2H_2
Leuchtende Flamme	76,612	14,702	2,201	1,189	2,300	0,072	2,388	0,036
Bunsenbrenner	80,242	13,345	4,966	0,006	1,430	0,003	0,008	nichts.

Der Grund für das Entweichen so grofser Mengen brennbarer, gesundheitsschädlicher u. belästigender Gase liegt in der Kühlung der Flamme durch die umgebende Luft, wodurch die Temperatur bis unter den Verbrennungspunkt herabgedrückt wird. Die Kühlung übt einen schädlichen Einflufs auf die Ausnützung des Gases und auf die Zimmerluft auch bei vielen Einrichtungen, in denen Gas zum Heizen verwendet wird. Hier wird die Kühlung durch den zu erhitzenden Körper hervorgerufen, zwischen welchem u. der Flamme ein um so gröfserer Zwischenraum sich befindet, je kälter er ist. Aus diesem Zwischenraum entweichen viele Gase ungenützt und die Luft verderbend. Man darf deshalb nicht, wie es vielfach geschieht, den zu erhitzenden Körper an die heifseste Stelle der Flamme — $^1/_2$ Zoll über der Spitze der inneren Zone — bringen, sondern an die äufserste Spitze der ganzen Flamme, um Gasverluste u. Luftverschlechterung zu vermeiden. In den folgenden Verss. wurde ein Gefäfs mit W. durch eine leuchtende Flamme und einen Bunsenbrenner erhitzt,

wobei der Boden des Gefäſses sich $^1/_2$ Zoll über dem inneren Kegel u. der äuſsersten Spitze der Flamme befand. Die Zus. der abgesaugten Gase war:

	Bunsenbrenner		Feuchtende Flamme	
	innere Kegel	äuſsere Spitze	innere Kegel	äuſsere Spitze
Stickstoff	75,75	79,17	77,52	69,41
Wasserdampf	13,47	14,29	11,80	19,24
CO_2	2,99	5,13	4,93	2,38
CO	3,69	0,00	2,45	2,58
CH_4	0,51	0,31	0,95	0,39
C_2H_2	0,04	0,00	0,27	0,00
H_2	3,55	0,47	2,08	0,00

Nur die äuſserste Spitze der Flamme des Bunsenbrenners darf mit dem zu erhitzenden Körper in Berührung stehen, wenn keine schädlichen Gase entweichen sollen. Bei den leuchtenden Flammen wird auch bei Erhitzung durch die Spitze der Flamme CO entweichen, weil der als Ruſs niedergeschlagene glühende Kohlenstoff einen Teil der CO_2 zu CO rduziert.

Das idealste Gas sowohl für Leucht- als für Heizzwecke ist Wasserstoff; im ersteren Falle könnte es leicht durch die aus Hochöfengasen gewonnenen Öle carburiert werden. Die Ggw. von CO in groſsen Mengen ist ein Nachteil des Wassergases, aber es wird möglich sein, ersteres aus demselben zu entfernen, so daſs nur Wasserstoff zur Verwendung kommt. Der Vf. erwähnt das Patent von Crookes u. Ricarde-Seaver, wonach Wassergas durch ein stark erhitztes Gemisch von Kalk u. Natronkalk geleitet wird u. dabei sein CO verliert, und schlägt selbst ein anderes Verfahren der Darst. reinen Wasserstoffes vor. Danach wird W. durch Eisenspäne zu Wasserstoff reduziert, das magnetische Eisenoxyd wird darauf durch Generatorgas in schwammiges Eisen verwandelt, welches wiederum aus W. leichter als die ursprünglich angewandten Eisenspäne Wasserstoff freimacht. Das Gefäſs mit den Eisenspänen befände sich dabei mitten in einer Kammer, in der es von glühendem Kokes umgeben ist, welches sowohl das Eisen auf der zur Reduktion des W. nötigen Temperatur erhält als auch das CO zur Umwandlung des Fe_3O_4 in Eisen liefert. Die Leuchtkraft des carburierten Wasserstoffes würde weit gröſser sein als die des Kohlengases, weil ersterer doppelt so viel schwere KW-stoffe mit sich führen kann als letzteres. (Society of Arts, Cantor Lecture; ChN. **63**. 63—66.) Bodländer.

Eugen Lellmann und **Herm. Gross**, *Über die Affinitätsgröſsen der Basen.* (1. Abhandl.). — Die in einer vorläufigen Mitteilung (Lellmann **89**. II. 866) kurz beschriebene Methode zur Messung der Affinitätsgröſse organischer Basen erwies sich einer ausgedehnten Anwendbarkeit fähig. Die Methode beruht auf dem Studium der Verhältnisse, in welchen Basen bei der Konkurrenz mit einer anderen, als Vergleichsobjekt gewählten, in ein gegebenes Quantum Säure sich teilen. Als Vergleichsbase diente Dimethylamidoazobenzol (Buttergelb), welches bei der Vereinigung mit der Säure ein anderes gefärbtes Salz bildet u. daher ein anderes Absorptionsspektrum besitzt. Die Änderung der Farbe wurde spektrophotometrisch mittels des verbesserten Hüfner'schen Apparates untersucht. Zu einem Versuche wurden verwendet: 2 mg Buttergelb in 50 ccm alkoh. Lsg. u. so viel der zu untersuchenden salzsauren Base, als ein sicheres Beobachten der Lsg. gestattete. Das 100 ccm fassende Untersuchungskölbchen wurde bis zur Marke aufgefüllt, worauf sich in einer gewissen Zeit (4 Stdn. bis 4 Tage, schneller beim Erwärmen auf 40° u. 1—2 Stdn.) ein Gleichgewichtszustand einstellt. Das Vorhandensein des letzteren wird an den geringen Abweichungen der Werte für $\varkappa$ (s. u.) bei Verss. mit verschiedenen Substanzmengen erkannt. Die mit salzsaurem Anilin erhaltenen Resultate sind, bezogen auf 1 l Fl., folgende:

Angewandt in mg		Entstanden in mg	Gleichgewichtszustand in Miligrammäquivalenten					
Salzsaures Anilin	Buttergelb	Salzsaures Buttergelb	Salzsaures Buttergelb	Anilin	Salzsaures Anilin	Buttergelb	$\varkappa^2$	$\varkappa$
2584	20	4,614	0,01768	0,01768	19,98	0,07136	0,000 2192	0,01481
2067	20	4,280	0,01640	0,01640	15,98	0,07264	0,000 2316	0,01522
1550	20	3,875	0,01485	0,01485	11,98	0,07420	0,000 2479	0,01575
1034	20	3,271	0,01253	0,01253	7,988	0,07651	0,000 2570	0,01603
							Mittel	= 0,01545.

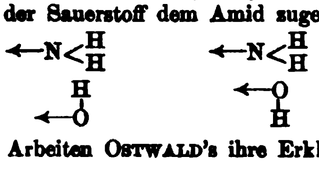
Nach dem GULDBERG-WAAGE'schen Gesetze besteht bei einer Rk., die vier Körper giebt, die Gleichgewichtsformel:

$$kpq = k'p'q',$$

wo p, q, p' u. q' die Anzahl der Äquivalente der in der Volumeinheit im Gleichgewichte befindlichen Substanzen, u. k u. k' die Verwandtschaftskoeffizienten der umkehrbaren Rkk. sind. Aus der Gleichung ergiebt sich:

$$\frac{k}{k'} = \frac{p'q'}{pq},\ \text{u. setzt man}\ \frac{k}{k'} = \varkappa^2,\ \text{so erhält man}\ \frac{p'q'}{pq} = \varkappa^2 = \text{Konstante.}$$

$\varkappa$ stellt das Verhältnis dar, in welchem zwei Basen sich in eine Säure teilen, wenn alle drei äquivalenten Mengen aufeinander wirken. Der Wert von $\varkappa$ hatte sich nach 15 Tagen etwas geändert (Mittel = 0,01585), woraus sich ergiebt, dafs die Lsgg. sich nicht in Ruhe befinden, sondern immer ein Austausch der Säuremoleküle zwischen den beiden Basen stattfindet. Die für andere Basen gefundenen mittleren Werte für $\varkappa$ zeigen ebenfalls überall eine befriedigende Übereinstimmung. Da diese Werte mit zunehmender Stärke der Basen kleiner werden, indem dann Buttergelb weniger HCl-Salz bildet, so lassen sich die Basen, mit der schwächsten beginnend u. mit der stärksten endigend, in eine Reihe bringen. Die neben den Basen stehenden Zahlen sind die mittleren Werte für $\varkappa$: p-Chloranilin 0,03595; m-Amidophenol 0,02138; Chinolin 0,02055; o-Toluidin 0,01818; Anilin 0,01565; o-Amidophenol 0,01444; Pyridin 0,01323; Dimethylanilin 0,01003; p-Toluidin 0,00990; Chinaldin 0,009 297; p-Amidophenol 0,006 856; α-Picolin 0,005 838; Hydroxylamin 0,004 715; Ammoniak 0,000 3066. — Diese Reihe zeigt nicht unwesentliche Unterschiede von der von J. WALKER (Unters. im OSTWALD'schen Lab. 89. II. 865) auf Grund der Unters. auf elektrischem Wege aufgestellten. Die Methode der Vff. erscheint jedoch als eine bessere, da sie unmittelbar den wirklich stattfindenden Umsatz mifst, während WALKER die Affinitätskonstante aus der elektrolytischen Leitungsfähigkeit herzuleiten sucht. Aufserdem gestattet die Methode der Vff. die Unters. sehr empfindlicher Basen. Dafs o- u. p-Amidophenol stärker, dagegen m-Amidophenol schwächer basisch als Anilin sind, erklärt sich unter Zugrundelegung der Hypothese, dafs Atomgruppen nach verschiedenen Richtungen hin ganz verschiedene Kräfte ausüben können. Die Hydroxylgruppe wird nach der einen Seite positive, nach der anderen negative Wirkungen entfalten, u. kann man annehmen, dafs im o- u. p-Amidophenol der Wasserstoff des Hydroxyls der Amidogruppe näher liegt, während im m-Amidoderiv. der Sauerstoff dem Amid zugewandt ist:



Durch diese Hypothese, welche in diesem Falle die verschiedene Wirkungsweise des Hydroxyls auf die Amidogruppe erklärt, finden auch andere, z. B. eine gröfsere Anzahl von merkwürdigen Resultaten der Arbeiten OSTWALD's ihre Erklärung. Die negativen Grundstoffe (Cl, Br, J, F, O,

N etc.) u. rein negativen Gruppen (NO_2, CN) wirken auf andere Teile desselben Moleküles stets in einem u. demselben Sinne, mögen beide gegen einander gelagert sein, wie sie wollen. Die Einführung von Wasserstoff für negative Elemente u. rein negative Gruppen verringert stets die Affinitätsgröfsen der in demselben Molekül enthaltenen sauren Gruppen. — Bei Anwendung der Methode auf das Verhalten von Methylalkohol, W. u. Äthylalkohol fanden Vff., dafs die erste Fl. die geringste, die letzte die gröfste Anziehungskraft für Salzsäure besitzt. — Schliefslich sei noch erwähnt, dafs Säuren je nach ihrer Stärke mit gewissen Teerfarbstoffen verschieden intensiv gefärbte Lsgg. geben, so dafs vielleicht auch die Affinitäten der Säuren nach diesem optischen Verfahren bestimmt werden können. (A. **260**. 269—89. 18/12. [10/8.] 90. Tübingen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Bruno Franke, *Exakte Prinzipien der Chemie*. Um zu entscheiden, ob ein in der Chemie aufgestelltes Prinzip ein exaktes ist, untersucht der Vf. den Weg, der von den Thatsachen zu den Prinzipien führte, prüft, ob die Thatsachen richtig beobachtet sind, u. vergleicht die Prinzipien unter sich. Nach diesem Schema betrachtet der Vf. die grundlegenden Theorien der Chemie seit LAVOISIER u. kommt im Verlauf seiner Betrachtungen zu dem Schlufs, dafs die Gravitationsgesetze dahin abzuändern seien, dafs die Gröfse der Schwerkraft mit dem Wachsen der Entfernung zunehme, dafs nach dieser Abänderung die chemischen Erscheinungen auf die allgemeine Anziehung zurückgeführt werden können, und dafs zwischen den einzelnen Atomen nicht nur anziehende, sondern auch abstofsende Kräfte wirken. Aufgabe der Chemie sei es, die relative Gröfse jener Kräfte kennen zu lernen und danach wahre Konstitutionsformeln zu entwerfen. Die Konstanz der Valenz rechnet der Vf. nicht zu den exakten Prinzipien u. will auch für den Kohlenstoff nachgewiesen haben, dafs das Gesetz von dessen Vierwertigkeit kein allgemein giltiges ist. (Leipzig. G. FOCK.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

J. Alfred Wanklyn, *Notiz über Aldepalmitinsäure, den Hauptbestandteil der Kuhbutter*. Die Butter besteht nicht aus Oleïn, Palmitin und Stearin, sondern ihr Hauptbestandteil ist an Stelle der Palmitinsäure eine *Aldepalmitinsäure* genannte Verb. von der Formel $(C_{16}H_{30}O_2)_n$, in der n mindestens den Wert 2 hat. Die Säure gehört nicht zur Ölsäurereihe. D. und F. sind sehr verschieden von denen der Palmitinsäure, von der sie sich chemisch durch einen Mindergehalt von Wasserstoff unterscheidet. In A. von 85°/₀ sind bei gewöhnlicher Temperatur beide Säuren ziemlich gleich l.; aber bei Erhöhung der Temp. nimmt die Löslichkeit der Aldepalmitinsäure viel schneller zu als die der Palmitinsäure, so dafs bei 25° ein Teil A. einen Teil der neuen Säure l. Bei der Abkühlung erstarrt diese Lsg. zu einer gelatinösen M. und hält einen Teil des A. mechanisch, einen anderen chemisch gebunden. Auch einige Salze der neuen Säure zeigen ein ähnliches Verhalten, durch welches sich die Säure scharf von der Palmitinsäure unterscheidet. (ChN. **63**. 73.) BODLÄNDER.

Percy F. Frankland und **William Frew**, *Die Gärung von Calciumglycerat durch den Bacillus aethaceticus*. FRANKLAND und FOX haben früher (**89**. II. 1027) einen, Bacillus aethaceticus genannten, Mikroorganismus aufgefunden, der Mannit, Glycerin, Glykose, Rohrzucker, Milchzucker, Stärke u. Calciumglycerat unter Bildung von Äthylalkohol und Essigsäure vergärt. Den Verlauf der Gärung des Calciumglycerats haben die Vff. quantitativ untersucht u. gefunden, dafs die Gärung hauptsächlich nach der Gleichung vor sich geht:

$$5C_3H_6O_4 = C_2H_6O + 4C_2H_4O_2 + H_2O + 5CO_2 + 3H_2.$$

Die Gärung ist schwächer als die in ähnlichen Lsgg. von Glykose, Mannit u. Gly-

cerin hervorgerufene. Aus einem Teil der Essigsäure bildet sich durch sekundäre Gärung Ameisensäure; auch Bernsteinsäure wurde in kleinen Mengen beobachtet. Nach beendeter Gärung bleibt eine fixe Säure zurück, die eine optisch aktive Glycerinsäure ist (vgl. das nachstehende Referat), und zwar in der halben Menge der ursprünglich angewandten.

Die Bestimmung des A. erfolgte durch Dest. der neutralen Lsg. und Oxydation des Destillats durch Kaliumdichromat u. H_2SO_4 zu Essigsäure, Dest. u. Titrierung des Destillats. Beleganalysen ergaben, daſs diese Methode der **Bestimmung des A.** Resultate giebt, die bis auf 2% des angewandten A. genau sind. — Die flüchtigen Fettsäuren wurden durch fraktionierte Ausscheidung der Säuren aus den Salzen und Dest. bestimmt. Beleganalysen mit den Salzen der Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure bewiesen, daſs dabei zuerst Propionsäure, dann Essigsäure und zuletzt Ameisensäure in Freiheit gesetzt wird u. übergeht. — Glycerinsäure bildet mit Blei basische Salze der Formeln: $[CH_2(OH).CH(OH).CO_2]_2Pb_2O$ u. $Pb<\begin{matrix}CO_2.C(CH_2OH)HO\\CO_2.C(CH_2OH)HO\end{matrix}>Pb$. (JCH. **59.** 81—96.) BODLÄNDER.

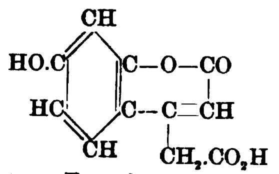
Percy F. Frankland und **William Frew**, *Eine optisch aktive Glycerinsäure.* Die bei der Gärung des inaktiven Calciumglycerats durch Bacillus aethacetius zurückbleibende, nicht vergorene Säure (vgl. das vorstehende Referat) ist **rechtsdrehend**, ihr Calcium- u. ihr Natriumsalz sind **linksdrehend**, und das erstere von der Zus. $(C_3H_5O_4)_2Ca + 2H_2O$ hat α_D — 12,09°. Die Drehung der freien Säure konnte noch nicht sicher ermittelt werden, weil dieselbe beim Erhitzen auf dem Wasserbade zum groſsen Teil in eine weiſse unl. oder wl. Substanz übergeht, welche vielleicht das Anhydrid der Säure ist, während die davon filtrierte Lsg. stark linksdrehend ist. Wahrscheinlich ist das Anhydrid linksdrehend, u. damit wäre die vollständige Analogie mit dem von WISLICENUS untersuchten Verhalten der p-Milchsäure festgestellt. (Vgl. auch die Unters von SCHARDINGER **91.** I. 441. Ref.) Hierdurch ist auch für die inaktive Glycerinsäure die von der Theorie geforderte Möglichkeit, sie in zwei entgegengesetzt drehende Modifikationen zu spalten, der Verwirklichung nahegerückt. — Das aktive Calciumglycerat scheint im W. etwas löslicher zu sein als das inaktive, in A. ist es unl., in Ggw. von viel $CaCl_2$ aber merklich l. (JCh. **59.** 96—104.) BODLÄNDER.

H. v. Pechmann, *Untersuchungen über die Spaltungsprodukte von α-Oxysäuren.* 1. Abhandlung. *Die Acetondicarbonsäure.* Die Zerlegung der α-Oxysäuren in Ameisensäure u. einen zweiten aldehyd- oder ketonartigen Körper wurde nicht weiter studiert, obwohl viele Verbb., selbst einige der wichtigsten Pflanzensäuren, zu solchen Untersuchungen einladen. An Stelle der Ameisensäure treten CO u. H_2O auf, worauf sich eine Diagnose der α-Oxysäuren gründen läſst. Der durch gelindes Erwärmen der α-Oxysäuren mit reiner Schwefelsäure entstehende zweite ketonartige Körper läſst sich mit Phenolen zu Cumarinen kondensieren, z. B. Cumarine aus Äpfelsäure u. Phenolen (B. **17.** 929), methylsubstituiertes Oxycumarin aus Citronensäure, Resorcin u. Schwefelsäure (WITTENBERG). Aus Citronensäure wurden bis jetzt als Spaltungs- u. Umwandlungsprodd. gewonnen: Aconitsäure, Itacon- u. Citraconsäure (letztere zum Teil in Xeronsäureanhydrid übergehend), Diconsäure (HERGT), Acetondicarbonsäure u. Citracumalsäure (die beiden letzteren Verbb. mittels konz. Schwefelsäure). Die Acetondicarbonsäure entsteht hierbei nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\|\\CO\,\boxed{H-CO_2H}\\|\\CH_2.CO_2H\end{matrix} = HCO_2H + \begin{matrix}CH_2.CO_2H\\|\\CO\\|\\CH_2.CO_2H\end{matrix} .$$

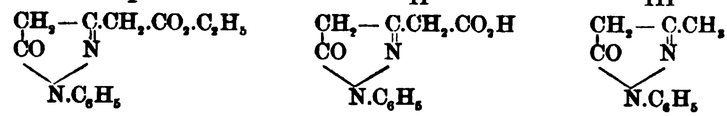
Zur Darst. derselben wird käufliche Citronensäure zunächst bei 145—150° entwäs-

sert, dann je 500 g derselben mit 500 g konz. u. 500 g rauchender Schwefelsäure (12% Anhydrid) übergossen, erwärmt, bis die entzündete CO-Flamme sogleich wieder erlischt. Die gelbe Fl. wird nun zunächst von aufsen gekühlt, dann Eisstückchen u. W. zugegeben. Die Rohsäure (Ausbeute 500—600 g aus 1 kg Citronensäure), ein hellgrauer Krystallkuchen oder weifses Pulver, läfst sich im Exsikkator über Schwefelsäure aufbewahren, dagegen nicht in geschlossenen Gefäfsen, u. ist für die meisten Verwendungen geeignet. Die durch Umkrystallisieren aus w. W. erhaltene reine *Acetondicarbonsäure*, $C_5H_6O_5$ (F. 135° unter Zers. in CO_2 u. Aceton, weifse Nadeln, ll. in W., A.; l. in Essigäther, unl. in Chlf., Bzl., Lg.), zers. schon in der Kälte Carbonate, wobei unbeständige, langsam in Carbonat u. Aceton zerfallende Salze entstehen. Die Lsg. des Bariumsalzes wird durch die meisten Schwermetallsalze gefällt, z. B. durch Kupferacetat unter Entstehung eines Pulvers (Prismen) von der Farbe des Schweinfurtergrüns. Die Acetondicarbonsäure giebt beim Behandeln mit HCl u. A. den *Äthyläther*, $C_9H_{14}O_5$ (K. 169—174° bei 50 mm, D^{17}. 1,1130, wasserhelle Fl., wl. in W., l. in A. etc., l. in Alkalien und kohlensauren Alkalien), aus welchem M. Dünschmann mittels KCN u. HCl etc. wieder Citronensäure darstellte. Als β-Ketonsäure erleidet die Acetondicarbonsäure die „Ketonspaltung" u. die „Säurespaltung", wobei einerseits Acetessigsäure u. Aceton, andererseits Essigsäure u. Malonsäure, resp. Essigsäure u. Kohlensäure als Spaltungsprodd. entstehen können. Acetessigsäure, Aceton u. Malonsäure wurden hierbei nachgewiesen. Die von B. S. Burton studierte Kondensation der Acetondicarbonsäure mit Phenolen ergab folgende Resultate: Ein Gemisch von Resorcin (25 g) u. roher Acetondicarbonsäure (45 g) lieferte beim Eintragen in konz. Schwefelsäure (250 g) u. Giefsen des Prod. in W. die *β-Umbelliferonessigsäure* (*β-Methylumbelliferoncarbonsäure*):



(F. 201—202° unter Gasentw., seideglänzende Nadeln aus W. oder A., unl. in Ä., Chlf., Bzl.; blaue Fluorescenz der Lsg. in Alkalien), welche beim Erhitzen in CO_2 u. dasselbe *β-Methylumbelliferon*, $C_{10}H_8O_3 + H_2O$ (F. 185—186° aus W.) zerfällt, welches direkt aus Citronensäure erhalten wurde, u. ist sonach bei letzterer Entstehungsweise die intermediäre Bildung von Acetondicarbonsäure anzunehmen. — Bei der Einw. von Acetondicarbonsäureäther auf Phenylhydrazin verhält sich ersterer wie ein carbäthoxylierter Acetessigäther, indem hierbei der *Methylphenylpyrazoloncarbonsäureäther* (I) (F. 85°, weifse Prismen aus verd. A., unl. in W., verbindet sich mit Basen, Pyrazolonrkk.) resultiert. Aus dem Ä. entsteht durch Verseifung die *Methylphenylpyrazoloncarbonsäure* (II) (F. 134°, flache Nadeln aus sd. W., l. in A., h. W., unl. in Ä., Chlf., Bzl.), u. aus dieser beim Erhitzen über F. Kohlendioxyd u. das von Knorr aus Acetessigäther erhaltene *Methylphenylpyrazolon* (III) (F. 127°):

I II III



(A. **261**. 151—72. 29/12. [23/10.] 90. München. Chem. Lab. der Akad. d. Wissensch.)
Wachter.

G. Düll, *Über einige Derivate der Lävulosecarbonsäure*. Ammon scheint das Ammonsalz $C_6H_{12}O_6.COONH_4$ zu bilden, HNO_3 (D. 1,2) oxydiert zu Tetrahydroxy-n-butantricarbonsäure, $COOH(CH.OH)_3.C(OH)(COOH)_2$, F. 146—147°, welche wahrscheinlich auch als Lakton existiert, $2(C_7H_8O_{10}K_2).3H_2O$, mkr. schiefe Prismen aus

W. durch A., $(C_7H_7O_{10})_2Ca_3 + 6H_2O$ dient zur Reinigung. (B. **24.** 348—51. 23/2. [4/2.].) WAGNER.

Hugo Schiff, *Zur Darstellung von Brenzschleimsäure.* Die Zers. des Furfurols in Brenzschleimsäure und Furalkohol:

$$2C_5H_4O_2 + KOH = C_5H_6O_2 + C_5H_3KO_3,$$

erfolgt bei Anwendung von ziemlich konz. (ca. 33%) wässeriger Kalilauge, 10 bis 15 ccm Furfurol u. Abkühlen auf mittlere Temperatur ohne Verharzung (**87.** 1108). 50 ccm Furfurol, verteilt zu je 10 ccm in fünf Kölbchen, abgekühlt, mit 5 g KOH (90,2%ig) in 10 ccm wss. Lsg. versetzt, erstarrten zu einer fast ungefärbten Krystallmasse. Letztere löst sich bei Zusatz von 5—6 ccm W. zu jedem Kölbchen unter Kälteerzeugung. Nach Übersättigung mit Kohlensäure (Erwärmung vermieden), wird durch Schütteln mit Ä. der Furalkohol (Ausbeute 44,7%, berechnet 51%) u. aus der rückständigen wss. Fl. nach dem Ansäuern mit HCl die Brenzschleimsäure (Ausbeute 56%, berechnet 58,3%) mit Ä. ausgezogen. Hinsichtlich der von BIELER und TOLLENS (**90.** II. 204) bei Anwendung der Methode erhaltenen ungünstigen Resultate bemerkt Vf., daſs bei genauer Befolgung der gegebenen Vorschrift das Verfahren stichhaltig gefunden werden wird. (A. **261.** 254—56. 29/12. [26/8.] 90. Florenz. Univ.-Lab.) WACHTER.

W. Will, *Über Oxybrenztraubensäure, ein neues Produkt des Abbaues der Cellulose.* Kollodiumwolle von 11,20% Stickstoffgehalt wurde nach EDER's Verfahren (B. **13.** 185) mit Natronlauge behandelt, bis Säuren keine Fällung mehr verursachen, das Reaktionsprodukt mit verd. H_2SO_4 erwärmt u. dann mit Natriumacetat u. Phenylhydrazinacetat digeriert. Es schied sich das Osazon der Oxybrenztraubensäure ab, $C_{15}H_{14}N_4O_2$, hellgelbe Prismen aus Bzl., F. 205° unter Zers., $C_{14}H_{13}N_4COONa$, hellgelbe Nadeln, F. 231° u. Zers., $(C_{15}H_{13}N_4O_2)_2Ca$, hellgelbe Nadeln, wl. in W., die Strukturformel der Verb., deren Molekulargewicht in sd. A. nach BECKMANN bestimmt wurde, ist $COOH.C(:N.NH.C_6H_5).CH(:N.NH.C_6H_5)$. Salzsäure spaltet nicht, es entsteht ein gegen HCl beständiges Chlorhydrat. Die Isolierung der Oxybrenztraubensäure geschah deshalb aus dem ursprünglichen Reaktionsprod., u. zwar wurde die Lsg. mit H_2SO_4 neutralisiert, dann mit $Ba(NO_3)_2$ u. nachmals mit Bleiessig gefällt. Die Fällung wird mit H_2SO_4 zers. u. das Filtrat vom PbS auf dem Wasserbade verdunstet u. der Rückstand dort so lange erhitzt, bis er keinen — als HCN entweichenden — N mehr enthielt, in W. gelöst, durch $CaCO_3$ die Oxalsäure gefällt, mit Kalkwasser neutralisiert u. mit Bleiessig gefällt. Aus dem Nd. scheidet H_2S die Säure ab, sie ist ein Sirup, reduziert stark, dreht, wie ihre Salze, schwach links, $(C_3H_3O_4)_2Ca + 6H_2O$, $(C_3H_3O_4)_2Sr + 4H_2O$, $(C_3H_3O_4)_2Cd + 4H_2O$ werden durch A. aus konz. wss. Lsg. als körnige Ndd. erhalten. Da die Säure ein Benzoylderivat giebt, muſs sie die Formel $COOH.CO.CH_2OH$, nicht $COOH.CH(OH)COH$, haben. (B. **24.** 400—407. 23/2. [9/2.].) WAGNER.

Wilhelm Wislicenus und **Max Scheidt**, *Über den Äthoxyloxalessigester.* **90.** I. 17 wurde über vergebliche Verss. zur Darst. der *Oxyoxalessigsäure*, COOH. CO.CH(OH).COOH, aus Alkali und Bromoxalylessigsäure berichtet, die Darst. des Esters scheint jetzt durch Vereinigung von Glykolsäureester und Oxalester bei Ggw. von $NaOC_2H_5$ geglückt, worüber weiter Mitteilung in Aussicht gestellt wird. Leichter gelingt die analoge Darst. des *Äthoxyloxalylessigesters*, $COOC_2H_5.CO.CH(OC_2H_5).COOC_2H_5$, fl., K_{17}. 155—156°, wl. in W., ll. in A. u. Ä., giebt mit $FeCl_3$ tiefviolette Färbung, Phenylhydrazin liefert ein Hydrazon, welches sich wie das des Oxalesters selbst zu verhalten scheint. (B. **24.** 432—34. 23/2. [12/2.] Würzburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

William Johnstone, *Fernere Bemerkungen über die Untersuchung und die Zu-*

sammensetzung des Butterfettes. Die früher mitgeteilte Methode zur Bestimmung von l. und unl. Fettsäuren im Butterfette (**89.** II. 205) ist von BONDZYNSKI und RUFI (**90.** I. 358) für richtig befunden worden, u. der Vf. hat sie seither verbessert. Man verseift 2,5 g reines Butterfett mit gemessenen Mengen Normalnatronlauge in alkoh.-äth. Lsg. am Rückflußkühler u. mißt den Überschuß der Natronlauge auf Zusatz von Weingeist mit H_2SO_4 und Phenolphtaleïn zurück. Die Lsg. muß während der Titration eine Temperatur von 21—28° haben, da eine Titration bei 15,5° die Menge des für die Verseifung verbrauchten Normalkalis zu groß erscheinen läßt. Läßt man die bei 15,5° durch H_2SO_4 neutralisierte Lsg. einige Zeit stehen, so bekommt sie alkalische Rk. u. entwickelt Gasblasen, u. es bildet sich ein Nd. von Fettsäuren. Wäre Dissociation der fettsauren Salze der Grund der Erscheinung, so müßte der Alkaliverbrauch bei höherer Temperatur ein größerer sein. Rinderfett oder ähnliche Triglyceride zeigen kein solches Verhalten.

Nach beendeter Bestimmung der Verseifungszahl, dampft man den A. ab, scheidet durch einen Überschuß von Säure die Fettsäuren aus, filtriert sie, wäscht mit sdd. W., trocknet das Filter, extrahiert dasselbe im SOXHLET'schen Apparat mit wasserfreiem Ä. und wägt nach Verjagung des Ä. die unl. Fettsäuren. Darauf bestimmt man die KÖTTSTORFER'sche Zahl der unl. Fettsäuren durch Versetzen derselben in alkoh. Lsg. mit Natronlauge u. Zurückmessen mit H_2SO_4 u. berechnet die Differenz der Verseifungszahlen des Butterfettes u. der unl. Säuren auf l. Fettsäuren unter der Annahme, daß dieselben aus Buttersäure bestehen. Daß diese Annahme zutreffend ist, bewies der Vf. durch Überführung der l. Fettsäuren in das Natronsalz, Reinigung desselben von Glycerin, Dest. mit H_2SO_4, Überführung der dest. Säuren in das Barytsalz, Wägung desselben und Bestimmung des darin enthaltenen Bariums. Gefunden wurden 75,19 % $BaSO_4$, anstatt der für $Ba(C_4H_7O_2)_2$ berechneten Menge 74,92 %. Die unl. flüchtigen Fettsäuren, die beim REICHERT-WOLLNY'schen Verfahren erhalten werden, bestanden ausschließlich aus *Caprinsäure* (gefunden 48,39 % $BaSO_4$, berechnet für $(C_{10}H_{19}O_2)_2Ba$ 48,64 $BaSO_4$). Eine Berechnung des Glycerins aus den Verseifungszahlen der Fettsäuren ergab für den Glycerylrest C_3H_5 bei zwei Buttersorten 5,82—6,03, statt der direkt nach der Methode von BENEDIKT u. ZSIGMONDY gefundenen Mengen 5,01 u. 5,04.

Die zwei untersuchten Buttersorten hatten abnorm geringe Mengen unl. Fettsäuren, und der Vf. nimmt, wie früher (**91.** I. 395) mitgeteilt, an, daß diese Buttersorten ein reines Glycerid der Formel (I) seien. Der Grund für diese Annahme und für die weitere, daß die Säure $C_{18}H_{34}O_2$ die merkwürdige Konstitution (II) haben soll, scheint für den Vf. nur darin zu liegen, daß die für Buttersäure u. Glycerin gefundenen Zahlen mit dieser Konstitution im Einklang stehen, unter der weiteren Annahme, daß die *Isoölsäure* genannte Säure bei der Verseifung in Tridecatylsäure, $C_{13}H_{26}O_2$, Buttersäure, Methylalkohol u. Wasserstoff oder Methan gespalten werde. — Weitere Belege für die vom Vf. mit aller — sehr notwendigen — Reserve aufgestellte Theorie der Zus. des Butterfettes werden nicht erbracht. (Anl. **16.** 26—33.) BODLÄNDER.

$$\text{I}\quad C_3H_5\begin{cases}C_{18}H_{33}O_2\\C_{16}H_{31}O_2\\C_{10}H_{19}O_2\end{cases}\qquad\qquad \text{II}\quad \begin{array}{c}C_{13}H_{25}O\\|\\CH_2\\|\\C_4H_7O\end{array}$$

A. Pöhl, *Über Spermin. (Vorläufige Mitteilung.)* (Vgl. **91.** I. 465.) Vf. hat das Spermin nach SCHREINER's (H. I. 912) Angaben dargestellt. Die Analyse des Pt-Doppelsalzes, $C_{10}H_{26}N_4(H_2PtCl_6)_2$, führt zur Formel $C_{10}H_{26}N_4$ (also eines Tetramidodekans. Ref.), für Spermin. Das Goldsalz kann nach dem Au-Gehalt $C_{10}H_{26}N_4 \cdot (HAuCl_4)_4$ sein. Die Bestimmung des Molekulargewichts ist beabsichtigt. (B. **24.** 359—60. 23/2. [4/2.] St. Petersburg.) WAGNER.

Angelo Angeli, *Über die Einwirkung des Oxaldiäthylesters auf das Acetothienon.* Wie auf Pyrrylmethylketon (**90.** II. 298. 384) wirkt Oxalester bei Ggw. von

Natriumäthylat in alkohol. Lsg. auch auf Acetothienon; es entsteht *Acetothienonoxalester*, $C_4H_3S.CO.CH_2.CO.COOC_2H_5$, gelbe Krystalle aus PAe., F. 42°, ll. in Bzl., A., Chlf., giebt Isatinrk., verbindet sich mit Anilin, Hydrazin etc., mit Hydroxylamin entsteht ein Oximanhydrid (ein Isoxazol), Nadeln aus sd. A., F. 48°, welches keine Isatinreaktion mehr giebt. (B. **24**. 232—33. 9/2. [19/1.] Bologna. CIAMICIAN's Laboratorium.) WAGNER.

Emil Fischer, *Synthese einer neuen Glykobiose, Isomaltose.* Durch Einw. von Salzsäure auf Glykose zwischen 10 und 15° erhält man eine schwachbraun gefärbte Fl., welche, mit A. versetzt, einen flockigen Nd. ausscheidet, der neben wenig Isomaltose hauptsächlich dextrinartige Prodd. enthält und deshalb entfernt wird. Die Mutterlauge giebt auf Zusatz von viel Ä. einen farblosen, amorphen Nd., welcher aus Traubenzucker, Isomaltose u. anderen noch nicht näher untersuchten Substanzen besteht. Die weitere Trennung dieser Verbb. gelingt durch Phenylhydrazin und Osazonbildung. Das Isomaltosazon ist ein gelbes, krystallinisches Pulver, welches beim Trocknen über Schwefelsäure zusammenbackt u. sich rotbraun färbt, genau so wie das fein krystallisierte Maltosazon. Beim Verreiben wird die M. wieder rein gelb u. behält auch diese Farbe beim einstündigen Trocknen bei 105°. Die Analyse ergab die Formel $C_{24}H_{32}N_4O_9$. Das Isomaltosazon beginnt gegen 140° zu sintern u. schm. gegen 150—153°, von dem Osazon der Maltose unterscheidet es sich nicht allein durch den F. und die Art des Krystallisierens, sondern auch durch die viel gröfsere Löslichkeit in h. absol. A. Die Verb. wird durch starke HCl gerade so wie die Osazone der übrigen Zuckerarten in Phenylhydrazin u. das entsprechende Oson zerlegt. Vf. verzichtete indes auf Isolierung desselben und zerlegte es durch Hydrolyse in Glykoson und Glykose. Mit dem vorliegenden Vers. ist der Anfang für die Synthese der Hexobiosen gemacht, denn man darf hoffen, auf demselben Wege aus den Isomeren des Traubenzuckers die entsprechenden Verbb. $C_{12}H_{22}O_{11}$ zu gewinnen. (B. **23**. 3687—91. 12/1. Würzburg.) SACHSSE.

C. Scheibler u. **H. Mittelmeier,** *Studien über die Stärke.* Über den unvergärbaren Bestandteil des Stärkezuckers, das sogen. *Gallisin* von COBENZL u. SCHMITT, liegen eine ziemliche Anzahl von Veröffentlichungen vor, die indessen wenig Aufklärung gebracht haben. Zur Reinigung des durch Vergärung des käuflichen Traubenzuckers u. Eindampfen der filtrierten Fl. erhaltenen sirupförmigen Prod. haben Vff. die möglichst konz. Gallisinlsg. wiederholt mit absolutem A. gefällt. Die erhaltene amorphe, sehr hygroskopische M. verhält sich gegen Lackmus indifferent u. reduziert stark alkal. Cu-Lsg. Dieses Verhalten läfst vermuten, dafs das Gallisin einen Zucker enthält, der noch eine freie Aldehydgruppe besitzt. Diese Vermutung wird durch das Verhalten des Gallisins gegen essigsaures Phenylhydrazin bestätigt. Man erhält ein krystallisiertes Osazon, $C_{24}H_{32}N_4O_9$, aus dessen Zus. folgt, dafs das Gallisin einen Zucker von der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ enthält. Derselbe setzt sich, da das Gallisin bei der Hydrolyse durch Säuren nur Glykose bildet, aus zwei Glykoseresten zusammen, von denen der eine, wie aus der Fähigkeit der Osazonbildung folgt, noch eine unveränderte Aldehydgruppe enthält.

Das Gallisin ist nicht, wie Vff. anfangs vermuteten, ein Prod. der Hydrolyse von Stärkecellulose oder ein Zwischenprod. zwischen Stärke u. Glykose, sondern vielmehr ein Prod. der weiteren Einw. von Säure auf den durch die Hydrolyse gebildeten Traubenzucker. Als nächstes Ziel war hiernach zu versuchen, die Kondensation des Traubenzuckers in einer von besserer Ausbeute an Biose begleiteter Weise herbeizuführen. Inzwischen ist indessen eine Arbeit von FISCHER (s. vorst. Ref.) erschienen, in welcher derselbe über ähnliche Arbeiten berichtet, u. Vff. werden daher die begonnenen Verss. durch Kondensation der Glykose mittels Säuren zu höheren Zuckerarten zu gelangen, nicht weiter verfolgen, hoffen indessen, durch Anwendung

von Metallsalzen als Kondensationsmittel aus der Glykose u. anderen Monosen höhere Zuckerarten zu erhalten. (B. **24**. 301—5. 9/2.) SACHSSE.

W. E. Stone, *Betrachtungen über Pentaglykosen.* Von Pentaglykosen oder Pentosen (nach FISCHER) sind bisher nur zwei, die *Arabinose* u. die *Xylose*, bekannt; von denselben ist ein natürliches Vorkommen bisher noch nicht beobachtet worden, sondern sie entstehen durch Hydrolyse von Bestandteilen der Zellgewebe der Pflanzen oder deren gummiartigen Ausschwitzungen. Um die Pentaglykosen, bez. deren Stammsubstanzen zu bestimmen, werden sie in *Furfurol* durch Erhitzung des zu untersuchenden Materiales mit H_2SO_4 vom D. 1,254 übergeführt; man sammelt das übergehende Furfurol und führt es durch Zufügung von NH_3 in *Furfuramid* über, das auf tariertem Filter gesammelt u. gewogen wird. Durch Behandlung der nachstehend bezeichneten Materialien erhielt der Vf. folgende Mengen Furfuramid:

Ungarisches Gras	3,34%	Rübenschnitzel	3,59%
Timothee	1,18 „	Baumwollsamenschalen	3,66 „
Maisblätter I	2,89 „	Erdbeergelee	1,95 „
Maisblätter II	1,48 „	Dünger von Vieh nach Maisfütterung	2,88 „
Eingesäuerter Mais	0,91 „	Dünger nach Fütterung mit Maisblättern	3,94 „
Klee	1,55 „	Gummi arabicum	5,46 „
Eingesäuerter Klee	0,40 „	Kirschgummi	8,14 „
Weizenstroh	4,16 „	Traganthgummi	8,08 „
Haferstroh	2,29 „	Pfirsichgummi	4,84 „
Malzkeime	1,82 „	Weiſse Lupinensamen	0,95 „
Träber	7,20 „	Gelbe Lupinensamen	1,69 „
Maisspelten I	0,84 „	Pomeranzensamenschalen	1,85 „
Maisspelten II	1,80 „	Pomeranzenschalen	0,69 „
Leinsamenmehl	1,20 „	Kürbissamen	2,70 „
Maisstrünke	8,16 „		
Maisstrunkmehl	0,59 „		
Hafermehl	0,40 „		

Ein Gramm Furfuramid entspricht 1,6875 g Pentaglykose. Folgende Körper gaben nur qualitativ nachweisbare aber nicht wägbare Mengen Furfuramid:

Getrocknete Erdbeeren	Kerne von Orangesamen
Baumwollsamenkuchen	Roher Kaffee
Getrocknete Potaten	Buchweizen
Maismehl	Bohnen

Da Arabinose und Xylose FEHLING'sche Lsg. sehr stark reduzieren, so ist es wichtig, auf deren Anwesenheit in Stoffen, die durch Inversionsmethoden auf Kohlehydrate untersucht werden sollen, zu achten, weil einmal diesen Stoffen sicher nicht derselbe Wert als Nahrungsmittel oder im Gärungsgewerbe zukommt wie den anderen Kohlehydraten, u. weil ferner der Faktor, mittels welchen aus dem reduzierten Kupfer die Menge der Kohlehydrate zu berechnen ist, bei den beiden Pentaglykosen verschieden ist von dem bei anderen Kohlehydraten anzuwendenden. Um das gesamte Kupfer aus 1 ccm FEHLING'scher Lsg. (mit 34,639 g Kupfervitriol im Liter) auszufällen, sind erforderlich bei:

Arabinose	Xylose	Dextrose	Lävulose	Invertzucker
0,004 523 g	0,004 617 g	0,004 753 g	0,005 144 g	0,004 941 g

Galaktose	Milchzucker	Maltose
0,005 110 g	0,006 757 g	0,00780 g

Wie der Vf. gemeinsam mit TOLLENS früher gezeigt hat (**88**. 973), kann Arabinose

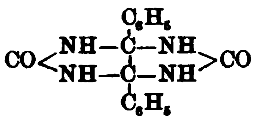
durch frische lebensfähige Hefe nicht vergoren werden; auch die Xylose ist nach Versuchen, die auf gleiche Weise angestellt wurden, nicht vergärbar, während aus Rohrzucker unter den nämlichen Bedingungen 51% CO_2 u. 47,2% A., also fast die theoretischen Mengen erhalten wurden. Mit Versuchen, die Menge der Pentaglykosen neben eigentlichen Glykosen quantitativ festzustellen, ist der Vf. noch beschäftigt (vgl. GÜNTHER und TOLLENS **90**. II. 172). (AmCh. **13**. 73—85; Purdue. Univ. Chem. Lab.) BODLÄNDER.

Anton Ihl, *Holzsubstanz*. Das Holz besteht zu etwa gleichen Teilen aus Cellulose und Lignin. Was letzteres eigentlich ist, läßt sich noch nicht bestimmt sagen. Man hat Vanillin, Coniferin, Holzgummi darin aufgefunden, jedenfalls sind auch noch andere Körper darin vorhanden. Auch Zimmtaldehyd ist nach dem Vf. wahrscheinlich ein Bestandteil der Holzsubstanz und außer diesem noch andere Derivate des Allylbenzols, wie Eugenol, Safrol u. Anethol in geringer Menge. Die aromatischen Verbb. der Holzsubstanz sind alle Derivate desselben KW-stoff, des Allylbenzols von der Formel $C_6H_5—CH{=}CH—CH_3$. Im Lignin sind die aromatischen Verbb., als Zimmtaldehyd, Eugenol, Vanillin etc., wahrscheinlich gebunden an Terpene, Harze, Camphorarten und Gummi und vielleicht auch an Cellulose. Diese Verbb. werden durch Kochen mit Alkalien, Säuren, besonders unter Anwendung eines starken Druckes in ihre Komponenten zersetzt, ähnlich wie bei den Glykosiden. Vf. reiht das Lignin in die Klasse der sog. Gummiharze ein, nur treten im Lignin die Harze sehr zurück, während die gummiartigen Bestandteile vorherrschend sind. Die Ausscheidung dieser Gummiarten wird daher für die Gewinnung der Holzcellulose von großer Wichtigkeit sein. Schweflige Säure wirkt auf viele Gruppen von organischen Verbb. spaltend u. polymerisierend ein. Bei dem Sulfitverfahren wirkt nun zuerst die freie schweflige Säure spaltend auf das Lignin ein. Die frei gewordenen Gummisäuren zers. bei etwas höherem Drucke den von der freien schwefligen Säure in Lsg. gehaltenen schwefligsauren Kalk zu gummisaurem Kalk, welcher in Lsg. bleibt, und freie SO_2, welche entweicht. Die Terpene, Aldehyde, welche sich sehr leicht bei der Einw. von SO_2 kondensieren, werden als polymere Verbb. mit der SO_2 zum großen Teile entweichen, ebenso die anderen flüchtigen aromatischen Verbb. der Holzsubstanz, während die nicht flüchtigen Verbb., wie Harze, zum Teil als harzsaurer Kalk zurückbleiben. Der Sulfitprozeß wird am besten verlaufen, wenn gerade so viel schwefligsaurer Kalk in Lsg. verwendet wird, als zur Neutralisation der im Holze enthaltenen Gummisäuren notwendig ist. Wird überschüssiger, schwefligsaurer Kalk verwendet, so kann sich schwefligsaurer Kalk auf der Faser ausscheiden. (ChZ. **15**. 201—2. 14/2.) SACHSSE.

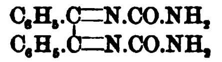
C. F. Cross u. **E. J. Bevan**, *Ein neues Lösungsmittel für Cellulose*. Eine Lsg. von Zinkchlorid in der doppelten Menge HCl ist im Stande, reine Cellulose jeder Art fast augenblicklich und ohne dieselbe zu hydrolysieren oder sonst zu zersetzen aufzulösen. Eine solche Lsg. der Cellulose ist nicht nur für chemische Untersuchung derselben von großem Werte, sondern auch für die mikroskopische. Die Rohfasern, z. B. Baumwolle oder Flachs, werden nicht gelöst, sondern schwellen unter der Einw. des Mittels stark auf, so daß die Struktur derselben deutlich hervortritt. Jute und Lignocellulosen, sowie einige Sorten von Adipocellulose werden durch das Reagens, welches D. 1,44 besitzt, gelöst. (ChN. **63**. 66.) BODLÄNDER.

Richard Anschütz u. **Hugo Geldermann**, *Über die Einwirkung von Harnstoff und Thioharnstoff auf Dioxyweinsäure, Benzil und Benzoin*. Die freie Dioxyweinsäure, welche als Diketon mit Hydroxylamin, resp. Phenylhydrazin die Diisonitrosodioxyweinsäure (B. **16**. 2985), resp. die Diphenylizindioxyweinsäure (**87**. 639) liefert, kondensiert sich mit nur 1 Mol. Harnstoff zu Hydantoïn (**89**. II. 1024), indem dieselbe wohl schon, bevor sie mit Harnstoff in Rk. tritt, unter CO_2-Abspaltung zerfällt.

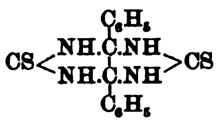
a. Der *Dioxyweinsäureäthyläther*, eine im rohen Zustande dickliche, braungelbe Fl. (nicht unzersetzt destillierbar), u. das Benzil vereinigen sich ähnlich wie das Glyoxal mit 2 Mol. Harnstoff zu folgenden Körpern: 1. *Dicarbamid des Dioxyweinsäureäthyläthers*, $C_{10}H_{14}N_4O_6$ (Z. 245°, Nadeln aus sd. W., wl. in k. W.), erhalten durch Eindampfen des rohen Ä. mit A. u. Harnstoff; 2. $C_{16}H_{14}N_4O_2$ (Z. über 260°, Krystalle, fast unl. in A., Ä., Chlf., Bzl.), erhalten durch Erhitzen (allmählich auf 170—175°; 3—4 Stdn.; Rohr) von 5 g Benzil und 2,9 g Harnstoff in alkoh. Lsg. Die Verb. ist wahrscheinlich Tolanharnstoff:



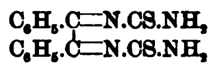
oder

,

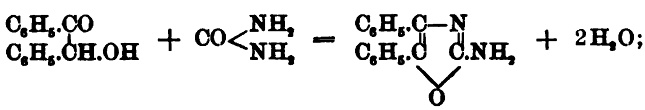
oder vielleicht auch ein Doppeloxazol. — b. Mit Thioharnstoff geben Dioxyweinsäure u. Benzil folgende Verbb.: 1. zwei Körper, α. lange Nadeln (Z. über 100° unter Gasentw. u. Schmelzen), Hauptmenge u. β. gelbe Kryställchen von der Zus., aber nicht dem Aussehen des Thiohydantoins; 2. $C_{16}H_{14}N_4S_2$ (Z. 300°, krystallin., sehr wl. in A.), Formel:



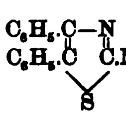
oder

,

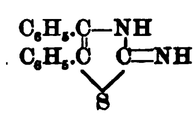
aus Thiocarbamid u. Benzil bei 145°. — c. Benzoin verhält sich gegen Harnstoff u. Thioharnstoff analog den α-Chloraldehyden u. α-Chlorketonen (HANTZSCH). Unter Annahme der von HANTZSCH vorgeschlagenen Nomenklatur erhält man: 1. *α-β-Diphenyl-μ-amidooxazol* (Z. über 260°, Nadeln aus A., wl. in A.), aus Benzoin und Harnstoff durch Erhitzen (165°, 3—4 Stdn., Rohr) der alkoh. Lsg. nach der Gleichung:



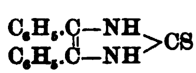
2. *α₁-β-Diphenyl-μ-amidothiazol (?)*:



(F. über 220°, kompakte Krystalle, wl. in A., fast unl. in W.), aus Benzoin u. Thioharnstoff beim Erhitzen (145°, 3—4 Stdn., Rohr) der alkoh. Lsg. — HUBACHER (**91**. I. 65) erhielt aus Monobromdesoxybenzoin und Thioharnstoff einen Körper, den dieser Forscher für α-β-Diphenyl-μ-amidothiazol (F. 185—186°) erklärte, aber von obigem Körper verschieden ist. Es kommen daher, wenn nicht ein Polymeriefall vorliegt, für obige Verb. 2. noch die Formeln:



und



in Betracht. (A. **261**. 129—38. 29/12. [10/10.] 90. Bonn. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

G. Errera, *Nitrocymolsulfonsäuren.* In seiner ersten Abhandlung über die *Nitrocymolsulfonsäuren* (Gz. **19**. 533) hat Vf. ein Barytsalz der *(a)-Nitro-α-cymolsulfonsäure* in gelben Krystallen beschrieben, welche nach der Länge betrachtet, eine rötliche Farbe zeigen. Diese rötliche Färbung rührt von einer fremden Substanz her, denn in ganz reinem Zustande sind die Krystalle hellgelb. Um sie in diesem

Zustand zu gewinnen, mufs man das Ba-Salz in das Mg-Salz überführen, dieses umkrystallisieren und in das Ba-Salz zurückverwandeln. Die Formel des letzteren ist $[C_6H_2.CH_3(1).C_3H_7(4).NO_2(6)SO_3(2)]_2Ba + H_2O$. Das ebenfalls hellgelb aussehende Mg-Salz enthält 5 Mol. Krystallwasser. Vf. beschreibt ferner das Pb-Salz mit 1, das Zn-Salz mit 6 u. das Ca-Salz mit 1 Mol. Krystallwasser. Von der (a)-Amido-α-cymolsulfonsäure hat Vf. ferner das Bleisalz, $[C_6H_2.CH_3(1).C_3H_7(4).NH_2(6).SO_3(2)]_2Pb + 4H_2O$, dargestellt. Die fragliche Säure wurde ferner in derselben Weise, wie das WIDMAN (B. **19**. 246) mit der Cymidinsulfonsäure gethan hat, in die *(a)-Diazo-α-cymolsulfonsäure* übergeführt, welche durch A. die *(a)-Oxyäthyl-α-cymolsulfonsäure* unter lebhafter N-Entwickelung giebt:

$$C_6H_2.CH_3.SO_3.C_3H_7.N_2 + C_2H_5.OH = N_2 + C_6H_2.CH_3.SO_3H.C_3H_7.OC_2H_5.$$

Von dieser wird das Ba-Salz mit $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser beschrieben. Ferner stellte Vf. von der *(a)-Chlor-α-cymolsulfonsäure* das Bleisalz, $[C_6H_2.CH_3(1).C_3H_7(4).Cl(6).SO_3(2)]_2Pb + 3H_2O$, dar, indem er von dem in seiner früheren Mitteilung beschriebenen Ba-Salze ausging.

In derselben Mitteilung hat Vf. beschrieben, wie man aus den Mutterlaugen der Krystallisation des Barium-(a)-nitro-α-cymolsulfonats mittels Magnesiasulfat ein neues Mg-Salz mit 6 Mol. Krystallwasser darstellen kann, dessen Zusammens. der Formel $[C_6H_2.CH_3(1).C_3H_7(4).NO_2(6).SO_3(2)]_2Mg + 6H_2O$ entspricht. Auch die anderen Salze dieser Säure, welche Vf. noch darstellte, unterscheiden sich durch ihren Krystallwassergehalt, und in noch stärkerem Mafse, von den Salzen der vorigen Säure. Die Säure der neuen Salze wurde durch Reduktion in die Amidosäure, $C_6H_2.CH_3.C_3H_7.NH_2.SO_3H + H_2O$, verwandelt, welche indes Zus. und alle Eigenschaften der (a)-Amido-α-cymolsulfonsäure darbot. Auch das aus diesem Prod. dargestellte Ba-Salz, $[C_6H_2.CH_3.C_3H_7.Cl.SO_3]_2Ba + 3H_2O$, schien absolut identisch mit dem entsprechenden Ba-Salze der (a)-Chlor-α-cymolsulfonsäure. Weitere Verss., welche Vf. anstellte, um die Frage zu entscheiden, welche Struktur der Säure in der zweiten Salzreihe zukommt, scheiterten etwas am Mangel an Material, so dafs weitere Mitteilungen abgewartet werden müssen. (Gz. **21**. 65—74. 15/1. Turin. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

M. Fileti, *p-Propylisopropylbenzol.* Diese Substanz wurde zuerst von PATERNÒ und SPICA im Jahre 1876 durch Einw. von Zinkäthyl auf Cumylchlorid dargestellt. Vf. hat zur Darst. einen anderen Weg gewählt: Zu vollständig von A. und W. befreitem Ä. wurde in feine Scheiben geschnittenes Na gesetzt und dann ein Gemenge von p-Bromcumol mit Propylbromid zugesetzt. Die Rk. beginnt langsam, mufs aber später durch Abkühlen gemäfsigt werden. Das Prod. wird durch Dest. gereinigt, die gesuchte Verb. befindet sich in der zwischen 210—220° übergehenden Fraktion, das reine Propylisopropylbenzol sd. bei 213,5—215,5°. PATERNÒ und SPICA hatten den K. des Präparates auf 211—213° bestimmt. Behandelt man das Propylisopropylbenzol mit einem Gemenge gleicher Teile Salpetersäure u. W., so beginnt eine Oxydation, als deren einzige Prodd. p-Propylbenzoësäure u. Terephtalsäure nachgewiesen werden konnten.

Mononitro- u. *Amidopropylisopropylbenzol.* Läfst man den KW-stoff in Salpetersäure, D. 1,48, die durch Eis abgekühlt ist, eintropfen, so beginnt eine energische Rk., u. es bildet sich das *Mononitropropylisopropylbenzol*, $C_{12}H_{17}NO_2$, ein Öl, welches wahrscheinlich aus einem Gemenge mehrerer Isomeren besteht. In der That erhält man daraus durch Reduktion mit Schwefelammonium zwei verschiedene Basen, von denen die eine, welche in gröfserer Menge erhalten wird, bei 260—265° sd. und ein bei 70—71° schm. Acetylderivat giebt, während die andere, die, in geringerer Menge entstehend, nicht ganz rein erhalten wurde, zwischen 240 und 260° sd. und ein bei 87—88° sd. Acetylderivat giebt. Ist die letztere Base, deren Zus. nicht festgestellt

wurde, wirklich ein Propylisopropylphenylamin, so mufs das Nitroderivat ein Gemenge zweier Isomeren sein.

Läfst man den KW-stoff in durch Eis abgekühlte Salpetersäure, D. 1,51, einfliefsen, so löst er sich unter energischer Rk. vollständig auf. Nach Vollendung derselben verd. man die Fl. durch zerstofsenes Eis u. reinigt das sich abscheidende Öl, welches fest wird und die Zus. des *Dinitropropylisopropylbenzols*, $C_{12}H_{16}(NO_2)_2$ hat. Dasselbe schm. bei 65°.

Das *Monobrompropylisopropylbenzol* wird erhalten, wenn man etwas Jod in dem KW-stoffe löst und unter guter Abkühlung tropfenweise Brom zugiebt. Die Verb., deren Formel durch $C_{12}H_{17}Br$ ausgedrückt wird, ist eine farblose Fl., schwerer als W. und sd. bei 265°. Bei Oxydation der Bromverb. mit einem Gemische gleicher Teile Salpetersäure, D. 1,38, u. W. erhält man vier verschiedene Prodd.: 1. eine bei 108—109° schm. Säure, $C_{10}H_{11}BrO_2$, vielleicht *m-Brom-p-propylbenzoësäure*, 2. *o-Brom-p-propylbenzoësäure*, welche bei 130—130,5° schm., 3. *m-Bromcuminsäure*, F. 151°, 4. *Bromterephtalsäure*.

o-Brom-p-propylbenzoësäure liefert mit etwas Natron in W. gelöst mit Natriumamalgam p-Propylbenzoësäure, welche bei 139,5—140° schm. *m-Brom-p-propylbenzoësäure* ist in W. unl., in den anderen gewöhnl. Lösungsmitteln ll., F. 108—109°. Mit Na-Amalgam reduziert, entsteht ebenfalls die bei 139,5—140° schm. p-Propylbenzoësäure, neben einer bereits bei 100° schm. Substanz. *Dibrompropylisopropylbenzol* wird wie die Monobromverb. durch Einw. von Brom mit etwas Jod auf Propylisopropylbenzol in etwas veränderten Mengenverhältnissen erhalten, farblose Fl., schwerer als W., Formel $C_{12}H_{16}Br_2$. Durch Einw. von konz. Salpetersäure erhält man daraus das *Dinitrodibrompropylisopropylbenzol*, $C_{12}H_{14}Br_2(NO_2)_2$, eine krystallinische, bei 124—125° schm. Verb.

α-Propylisopropylbenzolsulfonsäure bildet eine weifse, krystallinische M., welche zerfliefslich ist u. bei 74° schm. Von den Salzen wurde dargestellt das Natronsalz, $C_{12}H_{17}SO_3Na + 4H_2O$, das Bleisalz, $(C_{12}H_{17}SO_3)_2Pb + H_2O$, das Barytsalz mit 4, das Magnesiasalz mit 7 und das Zinksalz mit 8 Mol. Krystallwasser. Das Säurechlorid erhält man durch Einw. von Phosphorchlorid auf das trockene Na-Salz, gelbliche Fl., welche nicht fest wird. Durch Einw. von gasförmigem Ammoniak auf die äther. Lsg. des Chlorides erhält man das Amid $C_{12}H_{17}SO_2.NH_2$ und in ähnlicher Weise das Anilid $C_{12}H_{17}SO_2.NHC_6H_5$. *β-Propylisopropylbenzolsulfonsäure* krystallisiert gleichfalls und bildet ein Magnesiasalz mit 6 Mol. H_2O. (Gz. **21**. 4—22. 15/1. [3/9. 90.] Turin. Lab. d. Univ.) Sachsse.

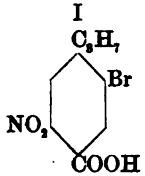
M. Fileti, *p-Dipropylbenzol*. Die Verb. wurde bereitet durch Einw. von Na auf ein Gemenge von p-Brompropylbenzol und Propylbromid in äther. Lsg. Das *Dipropylbenzol* sd. bei 220—221°, Körner, welcher dasselbe auf andere Weise darstellte, giebt 218—220° (**82**. 408). Durch Oxydation mittels Salpetersäure erhält man p-Propylbenzoësäure, F. 139,5—140°, Terephtalsäure, eine bei 172° schm., stickstoffhaltige Säure und eine bei 79° schm. Substanz in geringer Menge. Aus dem Dipropylbenzol wurde das ebenfalls schon von Körner dargestellte Dibromderivat dargest. u. dieses durch Einw. von Salpetersäure in das *Dinitrodibromdipropylbenzol*, $C_{12}H_{14}Br_2(NO_2)_2$, verwandelt. Dasselbe krystallisiert aus PAe. in fast farblosen Prismen, welche bei 145° schm. Durch Einw. von Schwefelsäure auf Dipropylbenzol erhielt Körner nur eine Sulfosäure, Vf. erhielt deren zwei, von welchen die eine in gröfserer Menge darstellbar mit der von Körner erhaltenen Säure identisch ist u. mit α bezeichnet wird, während die zweite Säure, mit β bezeichnet, in geringerer Menge entsteht und löslichere Salze giebt. Die *α-Dipropylbenzolsulfonsäure* bildet mit Ba ein Salz $(C_{12}H_{17}SO_3)Ba + H_2O$, welches sein Krystallwasser bei 150° verliert, dasselbe aber an der Luft vollständig wieder aufnimmt. Das Mg-Salz enthält

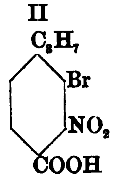
7 und das Zinksalz 8 Mol. H_2O. Das Amid der Säure, welches REMSEN u. KEISER bereits darstellten, schm. bei 103° in Übereinstimmung mit den Angaben der genannten Forscher. Die *β-Dipropylbenzolsulfonsäure* bildet, wie bemerkt, löslichere Salze als die *α*-Säure. Das Amid derselben schm. bei 106—107°. (Gz. **21**. 22—28. 15/1. [3/9. 90.] Turin. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

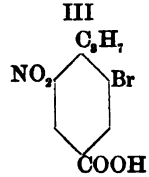
M. Fileti u. F. Crosa, *Derivate der Cuminsäure. m-Bromcuminsäure.* Diese

$C_6H_3\begin{cases}C_3H_7 & (4)\\ Br & (3)\\ COOH & (1)\end{cases}$

Säure wurde bereits von NAQUET u. LUGININ, sowie von GERICHTEN dargestellt. Vff. stellten sie wie der Letztgenannte direkt aus Cuminsäure u. Brom dar, nachdem sie bereits früher dieselbe Säure durch Oxydation des Monobromcymols aus Thymol mittels Salpetersäure erhalten hatten. Als F. der Bromcuminsäure hatten Vff. früher 149—150°, NAQUET u. LUGININ 146°, GERICHTEN 151—152° angegeben, jetzt finden Vff. 150—151° mit dem direkt aus Brom u. Cuminsäure erhaltenen Präparate. Dafs die Bromcuminsäure das Brom in m-Stellung zum Carboxyl enthält, ergiebt sich aus ihrer Identität mit der durch Oxydation des Bromcymols aus Thymol, $C_6H_3.C_3H_7(4).Br(3).CH_3(1)$, erhaltenen Verb. Das Magnesiasalz der m-Bromcuminsäure, $(C_{10}H_{10}BrO_2)_2Mg + 8H_2O$, krystallisiert in seidenglänzenden Nadeln, welche bei 160° ihr W. vollständig verlieren. Der Methyläther der Säure ist eine ölige Fl., welche auch bei starker Abkühlung nicht fest wird u. sich bei der Destillation zers. Ähnliche Eigenschaften hat das durch Phosphorchlorid dargestellte Säurechlorid. Das Amid, $C_{10}H_{10}BrO.NH_2$, bildet bei 103—104° schmelzende, seidenglänzende Nadeln. Durch Behandlung der m-Bromcuminsäure mit rauchender Salpetersäure erhält man drei Nitroderivate: I. F. 138—139°, II. F. 238—239° und III. F. 159—160°.

I


II


III


o-Nitro-m-bromcuminsäure, $C_6H_2.COOH(1)\text{-}Br(3).NO_2(6).C_3H_7(4)$, welche bei 138 bis 139° schm., ist in A., Ä. u. Bzl. ll., fast unl. in PÄe., bildet hellgelbe, rhombische Prismen. Das Ammoniaksalz ist in W. ll. u. ohne Krystallwasser. Das Magnesiasalz enthält 4 Mol. H_2O. Durch Reduktion mittels Na-Amalgam entsteht aus der Nitrobromcuminsäure eine bei 113—114° schm. Amidosäure, $C_{10}H_{13}NO_2$, welche mit der o-Amidocuminsäure WIDMAN's (B. **19**. 270) identisch ist. Reduziert man die Nitrobromcuminsäure (F. 138—139°) in überschüssigem Ammoniak gelöst, mit Eisenvitriol, so erhält man die *o-Amido-m-bromcuminsäure*, $C_6H_2.COOH(1).Br(3).NH_2(6).C_3H_7(4)$, in glänzenden, schwach bräunlich gefärbten Nadeln, welche bei 166—167° schm. Aus dieser Amidoverb. entsteht durch Einw. von salpetriger Säure die Diazoamidoverb. in Form eines weifsen, krystallinischen Pulvers, welches, langsam erwärmt, bei 134° schmilzt, schnell erwärmt explodiert. Mit Bromwasserstoffsäure bildet sich dann aus der Diazoamidoverb. die *p-Dibromcuminsäure*, $C_6H_2.COOH(1).Br(3).Br(6).C_3H_7(4)$, welche bei 148—149° schmilzt, und diese verwandelt sich durch Oxydation mittels Salpetersäure (D. 1,06) in *Dibromterephtalsäure*, F. 315—316°, identisch mit der p-Dibromterephtalsäure von CLAUS u. WIMMEL (B. **13**. 904).

Behandelt man die Dibromcuminsäure mit starker Salpetersäure, so entsteht die *p-Dibromnitrocuminsäure*, $C_6H.COOH(1).NO_2.Br(3).Br(6).C_3H_7(4)$, in glänzenden, bei 199—200° schm. Krystallen, wendet man Salpetersäure vom D. 1,12 an, so entsteht ebenfalls wie mit Salpetersäure vom D. 1,06 Dibromterephtalsäure, aber diese nitriert

sich gleichzeitig und bildet die p-Dibromnitroterephtalsäure, $C_6HCOOH(1).NO_2(2).Br(3).Br(6).COOH(4)$, schwach gelb gefärbte Krystallblättchen, welche bei 257 bis 258° schmilzen.

o-Nitro-m-bromcuminsäure, $C_6H_2.COOH(1).NO_2(2).Br(3)C_3H_7(4)$, die zweite der oben erwähnten, aus Bromcuminsäure darstellbaren Nitrosäuren vom F. 238—239°, krystallisiert in weiſsen Nadeln, welche in W. und PAe. unl., in A. u. Ä. ll. sind. Durch Reduktion mit Na-Amalgam entsteht o-Amidocuminsäure, F. 113—114°, dieselbe, die man aus dem Isomeren erhält. Durch Reduktion mit Eisenvitriol erhält man die *o-Amido-m-bromcuminsäure*, $C_6H_2.COOH(1).NH_2(2).Br(3).C_3H_7(4)$, in farblosen, hexagonalen Prismen, welche bei 173—174° schmilzen. Hieraus entsteht durch salpetrige Säure die Diazoamidoverb. in farblosen Prismen, welche, vorsichtig erhitzt, bei 120° unter Zers. schmelzen, bei schnellem Erhitzen dagegen explodieren, u. aus der Diazoamidoverb. geht durch HBr die o-Dibromcuminsäure, $C_6H_2.COOH(1).Br(2).Br(3).C_3H_7(4)$, hervor. F. 128—129°. Letztere lieſs sich durch Oxydationsmittel nicht oxydieren, sondern widerstand denselben oder spaltete sich vollkommen. Mit verd. Salpetersäure, D. 1,12 oder 1,06, erhält man keine Dibromterephtalsäure, sondern *o-Dibromnitroterephtalsäure*, $C_6H.COOH(1).Br(2).Br(3).NO_2(5).COOH(4)$, welche bei 280—281° schmilzt.

Das letzte Prod. der Behandlung der Bromcuminsäure mit Salpetersäure ist die bei 159—160° schm. *m-Nitro-m-bromcuminsäure*, $C_6H_2.COOH(1).Br(3).NO_2(5).C_3H_7(4)$. Dieselbe bildet weiſse Nadeln, ll. in Bzl. u. A., unl. in PAe. (Gz. **21**. 28—41. 15/1. [3/9. 90.] Turin. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

M. Fileti und **V. Amoretti**, *Isopropylphenylglykolsäure*. Diese Säure wurde zuerst von RAAB (**75**. 707), später von PLÖSCHL (**81**. 551) u. von SPIEGEL dargestellt Vff. haben bessere Resultate erhalten, indem sie die Methoden PLÖSCHL u. SPIEGEL kombinierten. Man mischt 15 g Cuminaldehyd mit 9 g mit W. angefeuchtetem, pulverisiertem Cyankalium, kühlt gut mit Eis u. läſst langsam unter fortwährendem Umschütteln 13 g rauchende Salzsäure, D. 1,20, zuflieſsen. Ohne das Chlorkalium zu trennen, fügt man dann einen Überschuſs von rauchender HCl hinzu u. läſst an einem lauwarmen Orte stehen, wobei das Nitril sich in eine krystallinische M. verwandelt. Man setzt dann W. zu, sammelt die feste Substanz auf einem Filter, destilliert dieselbe mit W., wobei etwas Cymol übergeht, welches in dem angewandten Aldehyd enthalten war, filtriert heiſs u. reinigt die beim Erkalten sich abscheidende Säure durch Umkrystallisieren. Die Eigenschaften der Isopropylphenylglykolsäure sind schon zum groſsen Teile von RAAB und PLÖSCHL beschrieben worden. Vff. haben noch dargestellt das Mg-Salz, $(C_{11}H_{13}O_3)_2Mg + 4H_2O$, und das Kalksalz, $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ca + 1^1/_2 H_2O$. Der Methyläther, $C_{12}H_{16}O_3$, durch Einw. von HCl auf die Lsg. der Säure in Methylalkohol dargestellt, krystallisiert u. schm. bei 80°. Der Äthyläther, $C_{13}H_{18}O_3$, schm. bei 40—41°. Erwärmt man denselben mit konzentr. Ammoniak, so entsteht das Amid. Bei Einw. von Phosphorchlorid auf Isopropylphenylglykolsäure werden die beiden Hydroxyle durch Cl ersetzt, aber der entstandene Körper zers. sich sofort mit W. u. giebt einen schlieſslich erstarrenden Sirup, welcher Isopropylphenylchloressigsäure enthält, die weiter unten beschrieben werden wird. Läſst man eine Lsg. dieser Verb. in Methylalkohol auf Na-Methylat einwirken, so erhält man das Na-Salz der *Isopropylphenylmethylglykolsäure* (I), welches mit HCl

I	II	III
$C_6H_4<{C_3H_7 \atop CH<{O.CH_3 \atop COOH}}$,	$C_6H_4<{C_3H_7 \atop CH<{O.C_2H_5 \atop COOH}}$,	$C_6H_4<{C_3H_7 \atop CH<{O.C_2H_3O \atop COOH}} + H_2O$.

zersetzt, die Säure selbst liefert, welche bei 52—53° schm. Das erwähnte Na-Salz, $C_{12}H_{15}O_3Na + 2H_2O$, ist in k. W. wl. In ganz analoger Weise erhält man die *Iso-*

propylphenyläthylglykolsäure (II). Die *Isopropylphenylacetylglykolsäure* (III) entsteht durch Einw. von Essigsäureanhydrid u. bildet bei 60—61° schm. Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser.

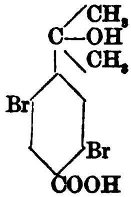
Die *Isopropylphenylchloressigsäure*, C_3H_7—C_6H_4—CHCl.COOH, erhält man durch Erhitzen der Isopropylphenylglykolsäure mit rauchender HCl in Krystallen, welche bei 82° schm. u. sich bei leichtem Erwärmen mit W. in HCl u. Isopropylphenylglykolsäure zers. Mit Alkalien geht diese Zers. bei allen Temperaturen vor sich. In ganz analoger Weise erhält man die *Isopropylphenylbromessigsäure*. · Erwärmt man Isopropylphenylchloressigsäure mit überschüssigem Anilin, so entsteht *Isopropylphenylanilidoessigsäure*, C_3H_7—C_6H_4—CH(NH.C_6H_5)COOH, krystallinisches, bei 145—146° schm. Pulver.

Durch Oxydation der Isopropylphenylglykolsäure mit Kaliumpermanganat in verd. Lsg. bildet sich *Isopropylbenzoylameisensäure*, C_3H_7—C_6H_4—CO.COOH. Dieselbe ist in A. u. Ä. l., wenig in W., unl. in Bzl., sie bildet farblose Blättchen, welche bei 106—107° schm. Das Kalksalz ist $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ca + 2H_2O$, der Äthyläther bildet eine angenehm riechende, nicht erstarrende Fl. Das Amid, $C_{11}H_{13}O_2N$, schm. bei 189°. Setzt man zu in wenig W. suspendierter Isopropylbenzoylameisensäure die zur Neutralisation hinreichende Menge Na-Carbonat u. dann einen kleinen Überschuſs von salzsaurem Hydroxylamin mit ebenfalls soviel Soda, um die Base frei zu machen, so erhält man die *Isopropylphenylnitrosoessigsäure*, C_3H_7—C_6H_4—C(N.OH)COOH, die man durch Ansäuern mit HCl u. Ausziehen mit Ä. isoliert. Dieselbe l. sich in W., A. und Ä. und scheidet sich durch Verdunsten der äther. Lösung in Krystallen ab, welche unter Zersetzung bei 124° schm. (Gz. **21**. 41—52. 15/1. [3/9. 90.] Turin. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

M. Fileti u. **G. Basso**, *Homocumin- und Homoterephtalsäure.* Die Homocuminsäure wurde bereits 1861 von ROSSI dargestellt. Besser als nach der von dem Genannten angewandten Methode stellt man diese Säure durch Reduktion der Isopropylphenylglykolsäure mit Jodwasserstoff u. Phosphor dar. Statt auf diese Weise kann man auch die Isopropylsäure mit Zinn u. rauchender HCl reduzieren. Die Homocuminsäure bildet bei 51—52° schm. feine Nadeln. Von den Salzen stellten Vff. dar: $(C_{11}H_{13}O_2)_2Ba + 4H_2O$; $(C_{11}H_{13}O_2)_2Ca + 3H_2O$ u. $(C_{11}H_{13}O_2)_2Mg + 4H_2O$. Der Methyläther sd. bei 255—257°, der Äthyläther bei 264—265°, beide sind Fll., die in Kältemischungen nicht erstarren. Das Säurechlorid wurde durch Einw. von Phosphorchlorid dargestellt, aber nicht gereinigt, sondern in das Amid übergeführt. Dasselbe hat die Formel $C_{11}H_{15}NO$ u. schmilzt bei 170°. Bei Einw. von überschüssigem Anilin auf das Säurechlorid entsteht das Anilid der Homocuminsäure, welches bei 104° schm. Die Homocuminsäure giebt mit Brom bei gewöhnlicher Temperatur die *p-Dibromhomocuminsäure*, C_6H_2.CH_2.COOH(1).Br(2).Br(5).C_3H_7(4), unl. in W., ll. in allen anderen Lösungsmitteln, F. 92°. Von den Salzen wurde dargestellt: $(C_{11}H_{11}Br_2O_2)_2Ba + 5H_2O$ u. $(C_{11}H_{11}Br_2O_2)_2Mg + 8H_2O$. Der Methyläther ist eine bei 325—326° sd. Fl. Das Säurechlorid, in gewöhnlicher Weise dargestellt, wurde in das Amid $C_{11}H_{13}Br_2NO$ verwandelt, das bei 153° schm.

Um die Stellung der Bromatome in der Dibromhomocuminsäure zu bestimmen, wurde dieselbe der Oxydation unterworfen, am besten mit Permanganat. Das Prod. besteht aus einem Gemenge zweier Verbb., von welchen die eine, in PAe. l., in geringerer Menge vorhanden, die andere, löslichere, sich in gröſserer Menge findet. Die l. Verb. ist eine *Dibromcuminsäure*, $C_{10}H_{10}Br_2O_2$, die bei 149° schm. u. identisch ist mit der von FILETI u. CROSA erhaltenen p-Dibromcuminsäure (s. vorst. Ref.), in welcher sich die beiden Bromatome gegenseitig in p-Stellung befinden. Zur Bestätigung der Identität wurde das bei 199—200° schm. Nitroderivat dargestellt. Die in PAe. unl. Verb. ist *p-Oxypropyl-p-dibrombenzoësäure*, $C_{10}H_{10}Br_2O_3$, mit nebenste-

hender Strukturformel. Um dieselbe weiter zu bestätigen, wurde die Verb. mit verdünnter HCl gekocht, wodurch unter Elimination von 1 Mol. H_2O eine ungesättigte Säure entstehen mufste. Das Prod. hatte allerdings das Aussehen und den F. der p-Dibromcuminsäure, $C_{10}H_{10}Br_2O_2$, sowie einen Bromgehalt (50,19%), der dem der Dibromcuminsäure (49,68%) sehr nahe liegt (50,00), trotzdem glauben Vff., dafs ihr Prod. von der Dibromcuminsäure verschieden und nicht gesättigt ist.



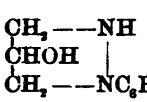
Homoterephtalsäure, $C_6H_4.COOH(1).CH_2.COOH(4)$, erhält man leicht durch Oxydation der Homocuminsäure mit verd. Salpetersäure. Dieselbe löst sich leicht in W. u. scheidet sich aus der wss. Lsg. in bei 237° schm., teilweise sublimierenden Blättchen ab. Durch ihre Eigenschaften u. Derivate ist sie als bestimmte u. von der Terephtalsäure verschiedene Verb. charakterisiert, während die von PATERNÒ u. SPICA durch Oxydation des Propylisopropylbenzols erhaltene sog. Homoterephtalsäure nur unreine Terephtalsäure war. Das Barytsalz, $C_9H_6O_4Ba + H_2O$, verliert sein W. bei 150°, der Äthyl- u. Methyläther sind Fll., welche bei 312 bis 313°, resp. bei 300—302° sd. Das in gewöhnlicher Weise aus dem Säurechlorid dargestellte Amid schm. bei 236—237°. (Gz. **21**. 52—63. 15/1. [3/9.] Turin. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

M. Georgescu, *Über Schwefligsäureester der aromatischen Reihe.* Man schüttelt die wss., schwach alkal. Phenollsg. mit wenig Benzolsulfonchlorid und fährt mit Zusatz von Chlorid u. Alkali fort, solange sich der Nd. vermehrt. Man krystallisiert nach dem Anreiben mit etwas Alkali aus A. um.

Diphenylester, $C_6H_5SO_2C_6H_5O$, Kryst., F. 35—36°, *Phenyl-β-naphtylester*, $C_6H_5.SO_2.OC_{10}H_7$, F. 105—107°; *Phenylcymylester*, $C_6H_5.SO_2.O.C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)$, Nadeln aus h. A., F. 55—56°; *Resorcinphenylester*, $C_6H_4(O_2)(SO_2C_6H_5)_2$, Nadeln aus h. A., F. 69—70°; *Phenylhydrochinonester*, $C_6H_4O_2(SO_2C_6H_5)_2$, F. 120—121°; *Phenylpyrogallolester*, $C_6H_3(O_3)(SO_2C_6H_5)_3$, F. 140—142°; *Phenylphloroglucinester*, $C_6H_3(O_3)(SO_2.C_6H_5)_3$, F. 115—117°. Alle Ester sind in h. A., Bzl., Chlf., CS_2 löslich, wl. in Ä. (B. **24**. 416—18. 23/2. [9/2.] Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

Alfr. Ekbom, *Über m-Dinitrodiphenyldisulfin.* Die Verb. entsteht, wenn eine Eg.-Lsg. von m-Nitrobenzolsulfochlorid mit HJ auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt wird, konz. HJ (D. 1,5) reduziert zu dem bekannten m-Dinitrodiphenyldisulfid. *m-Dinitrodiphenyldisulfin*, $[C_{10}H_6(NH_2)SO]_2$, Prismen aus Eg. oder Lg., F. 124°. (B. **24**. 335—38. 23/2. [3/2.] Upsala. Univ.-Lab.) WAGNER.

F. Gerhard, *Über die Base $C_9H_{12}N_2O$ aus Epichlorhydrin und Phenylhydrazin.* BALBIANO erhielt beim Kochen dieser Körper Phenylpyrazol (**87**. 567) und nimmt als Zwischenprod. die Base $C_9H_{12}N_2O$ an. Vf. erhielt sie bei Temperaturen unter 15° in äther. Lsg., Prismen aus Ä., F. 103—104°, ll. in w. W., Ä., A., Chlf. u. h. CS_2, mit Phenylhydrazinchlorhydrat gekocht, liefert sie Phenylpyrazol. Mit Acetanhydrid entsteht ein Acetat, also enthält die Base ein Hydroxyl, hiernach u. nach der leichten Pyrazolbildung hält Vf. nebenstehende Formel für wahrscheinlich. (B. **24**. 352—57. 23/2. [7/2.] Giefsen. NAUMANN's Univ.-Lab.) WAGNER.



O. N. Witt, E. Nölting u. E. Grandmougin, *Abkömmlinge des Indazols* (BPar. [3.] **5**. 210—19. — C. **91**. I. 261.) ARENDT.

R. Hirsch, *Über die Beständigkeit von Diazoverbindungen in wässeriger Lösung.* Diazoverbb. werden durch W. verschieden schnell zersetzt, der Reaktionsverlauf, der durch Titration mit naphtolsulfosaurem Na (SCHÄFFER'schem Salz) festgestellt wurde, ist aus der abgekürzten Tabelle zu ersehen.

Stunden	Anilin	o-Toluidin	p-Toluidin	m-Xylidin	Sulfanilsäure
0	25	25	25	25	25
1	26	32	25,5	27,5	25,5
5	31	94	27	43	26
24	50	265	27,8	70	27.

Die Zahlen bedeuten die für 25 ccm Naphtollsg. verbrauchten Kubikzentimeter Diazolsg. Den Einfluſs verschiedener Bedingungen auf dieselbe Diazolsg. (Diazobenzol) zeigt die zweite Tabelle, in welcher die Zahlen dieselbe Bedeutung haben.

Nach Stunden	bei 15°	bei 0°	bei 35°	mit HCl	mit NaOH	mit CH_3COONa
0	25	25	25	25	25	25
3	29,5	26,5	ca. 1200	27,5	30,5	32
6	34	26,5	—	31	34	37
24	—	29	—	—	—	—

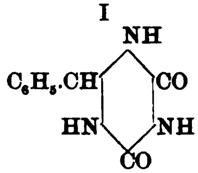
(B. **24.** 324—26. 23/2. [23/1.] Huddersfield Kirkheaton color works.) WAGNER.

John J. Abel, *Über Benzylidenbiuret u. Chlorbenzylidenthiobiuret.* Bei Erhitzung von Harnstoff im Überschusse mit Benzalchlorid auf 198—200° entsteht ein Körper von der durch die Analyse und die kryoskopische Unters. festgestellten Formel $C_9H_9N_3O_2$, F. 258°. Derselbe bildet groſse, rhombische Säulen, ist wl. in A. und h. W., swl. in k. W. Die Rk. erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CHCl_2 + 3CO.N_2H_4 = C_9H_9N_3O_2 + 2NH_4Cl + CNOH,$$

u. das Prod. ist *Benzylidenbiuret.* Unentschieden ist es, ob die beiden durch die Gruppe $C_6H_5.CH$ ersetzten Wasserstoffatome derselben oder zwei Amidopruppen entnommen sind; im ersteren Falle hätte der Körper die Formel $C_6H_5.CH:N.CO.NH.CO.NH_2$, im anderen die Formel I.

I



Bei Erhitzung mit Barytw. wird der Körper nach der Gleichung gespalten:

$$C_9H_9N_3O_2 + 3H_2O = C_6H_5.CHO + CON_2H_4 + NH_4OH + CO_2.$$

Sulfoharnstoff reagiert, mit Benzylidenchlorid auf 150° erhitzt, sehr stürmisch, u. es entsteht neben Salmiak das *Chlorbenzylidenthiobiuret*, $C_9H_{10}ClS_2N_3$. (AmCh. **13.** 114—18. Bern. Lab. von v. NENCKI.) BODLÄNDER.

L. Pesci, *Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Amidoterebenten.* Bei höherer Temperatur entwickelt sich dabei Wasser und es bildet sich die Verbindung $C_6H_4<{CO \atop CO}>NC_{10}H_{15}$, welche Vf. *Pinenphtalimid* nennt. Dasselbe schm. bei 99 bis 100°, ist unl. in h. u. k. W., ll. in A., Ä. u. Chlf. Die Polarisationsebene wird nach links abgelenkt, $[\alpha]_D = -35,38°$. Behandelt man das Pinenphtalimid mit warmer Kalilauge, so l. es sich, u. man erhält beim Abkühlen in k. W. wl. Nadeln, welche aus dem Kalisalze der *Pinenphtalamidosäure* bestehen. Die Säure fällt aus dem gereinigten Salze durch HCl als weiſser, in Chlf. u. A. l. Nd., der sich aus Chlf. umkrystallisieren läſst. F. 109—111°. Die Substanz ist indessen leicht veränderlich u. zeigt schon nach wenigen Tagen einen F. von 101°. Zus. $C_6H_4<{COOH \atop CONH.C_{10}H_{15}}$. Auch das Silbersalz, welches man durch Wechselzersetzung mit dem Kalisalze und Silbernitrat als weiſsen, amorphen Nd. erhält, wurde analysiert. (Gz. **21.** 1—4. 15/1. [2/9.] Parma.) SACHSSE.

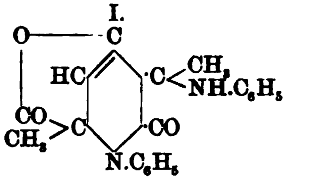
Alfred Ekbom, *Über die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf 1-6-Nitronaphtalinsulfonsäureamid.* Der Reaktionsverlauf ist wie bei der 1-5-Säure (**90.** I.

1000), es entsteht je nach der Konz. der HJ (D. 1,5, bez. 1,96) das Amidosulfamid, bez. das Diamidodinaphtyldisulfid.

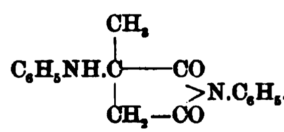
1-6-Amidonaphtalinsulfamid, $C_{10}H_6(NH_2)SO_2NH_2$, Nadeln aus A., F. 218—219°, unl. in W., wl. in k., ll. in h. A., $C_{10}H_6(NH_2)SO_2NH_2,HCl$, Schuppen, $C_{10}H_6(NH_2)SO_2NH_2,HJ$, gelbliche Nadeln, Acetylverb. $C_{12}H_{12}N_2SO_3$, lichtrote Nadeln aus A., F. 238—239°; *1-6-Diamidodinaphtyldisulfid*, $C_{10}H_6(NH_2)S.S.C_{10}H_6(NH_2)$, gelbe Nadeln aus A., F. 166°, ll. in A., Ä., Bzl., Eg., unl. in W., swl. in Lg., Chlorhydrat, $C_{20}H_{18}N_2S_2Cl_2$, mkr. Nädelchen, Jodhydrat, $C_{20}H_{18}N_2S_2J_2$, gelbe Nadeln, Diacetylverb., $C_{24}H_{20}N_2O_2S_2$, mkr. Nadeln, F. 276°. (B. **24**. 329—35. 23/2. [31/1.] Upsala. Univ.-Lab.) WAGNER.

Richard Anschütz, *Über das vermeintliche N-Phenyl-α-keto-γ-oxy-β-α₁-dimethyl-β-anilido-α₁-tetrahydropyridincarbonsäurelakton, ein Beitrag zur Kenntnis von β-Anilidobrenzweinanil.* Vgl. REISSERT **91**. I. 450. Das beim Erhitzen von β-Anilidobrenzweinsäure neben Citraconanil entstehende in Ä. wl. Kondensationsprod. wird von A. REISSERT (**88**. 788; **90**. I. 717) als N-Phenyl-α-keto-γ-oxy-β-α_1-dimethyl-β-anilido-α_1-tetrahydropyridincarbonsäurelakton I aufgefafst, ist jedoch nach den Unterss. des Vfs. *β-Anilidobrenzweinanil* II (F. 131°, nach REISSERT F. 135°, farbl., monosymmetrisch):

I.

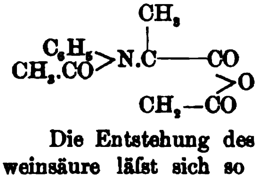


II.

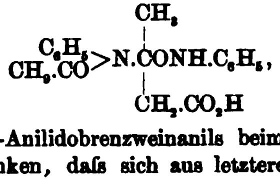


In besserer Ausbeute (3 g aus 5 g Säure) erhält man das Anil, wenn man die β-Anilidobrenzweinsäure mit der äquimolekularen Menge Anilin auf 160—180° erhitzt. Dafs Vf. die von REISSERT beschriebene u. von FOCK gemessene Verb. unter den Händen hatte, ergab sich aus den von JENSSEN ausgeführten Krystallmessungen, u. dafs in der That β-Anilidobrenzweinanil vorlag, wurde dadurch bewiesen, dafs das aus demselben mittels Acetylchlorid (100°, Rohr) gewonnene *β-Acetanilidobrenzweinanil*, $C_{19}H_{18}N_2O_3$ (F. 168°, farbl., tafelfg., asymmetrische Krystalle, ll. in A., Aceton, wl. in Ä., unl. in W.), mit dem auf folgendem Wege erhaltenen Präparate nach den krystallographischen Unterss. von HINTZE u. JENSSEN identisch ist. Die β-Anilidobrenzweinsäure geht beim Kochen (4—5 Stdn.) mit überschüssigem Acetylchlorid in *β-Acetanilidobrenzweinsäureanhydrid* III (F. 136°, wasserhelle, tafelförmige, monosymmetrische Krystalle, ll. in Chlf., Bzl., wl. in Ä.) über. Aus letzterem entsteht durch Addition von Anilin die *β-Acetanilidobrenzweinanilsäure* IV (F. 140—141°, farbl., monosymmetrische Prismen aus Aceton; aus W. mit 1 H_2O), welch' letzterer durch Kochen mit Acetylchlorid W. entzogen wird, wobei *β-Acetanilidobrenzweinanil* V (F. 168—169°, identisch mit obiger aus β-Anilidobrenzweinanil erhaltenen Verb.), resultiert:

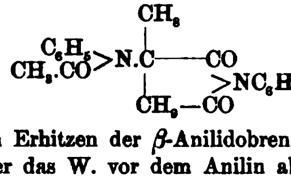
III.



IV.



V.



Die Entstehung des β-Anilidobrenzweinanils beim Erhitzen der β-Anilidobrenzweinsäure läfst sich so denken, dafs sich aus letzterer das W. vor dem Anilin abspaltet, so dafs zunächst β-Anilidobrenzweinsäureanhydrid entsteht. Das aus diesem Anhydrid sich abspaltende Anilin hat dann zwei Anhydride zur Verfügung u. wird

mit dem Citraconsäureanhydrid Citraconanil, mit dem unveränderten β-Anilidobrenzweinsäureanhydrid β-Anilidobrenzweinanil bilden. — Schließlich sei erwähnt, daß nun auch sämtliche aus dem β-Anilidobrenzweinanil gewonnenen, vermeintlichen Pyridin- u. Pyrrolabkömmlinge der β-Anilidobrenzweinsäure unrichtig aufgefaßt sind. (A. **261**. 138—51. 29/12. [10/10.] 90. Bonn. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

E. Nölting u. **E. Trautmann**, *Derivate der Toluchinoline und des m-Xylochinolins*. (BPar. [3.] **5**. 220—52. — C. **91**. I. 265.) ARENDT.

F. Jacquemart, *Die Ptomaine, ihre Geschichte und chemischen Eigenschaften.* Nach einer kurzen Einleitung, in welcher u. a. der Gegensatz zwischen den durch Mikroorganismen bei der Zerstörung des Gewebes gebildeten „Ptomainen" und den von den lebenden Zellen des tierischen Gewebes abgeschiedenen „Leukomainen" besprochen wird, giebt Vf. eine gedrängte Übersicht über die geschichtliche Entwickelung unserer Kenntnisse von Ptomainen u. die Eigenschaften der Ptomaine. Es sind keine Amide, sondern starke Basen, welche sich in flüssige, flüchtige, mit eigenartigem Geruche ohne Sauerstoff und in feste, nicht flüchtige, sauerstoffhaltige zergliedern lassen. Vf. zählt die Ptomaine einzeln auf. In der Schlußbetrachtung wird darauf hingewiesen, daß der tierische Körper fortwährend giftige Stoffe erzeugt, deren unvollkommene Entfernung oder Zerstörung durch den Sauerstoff des Blutes die Ursache einer Selbstinfektion sei, und daß eine ganze Anzahl Krankheiten, die zum Teil aufgeführt werden, auf eine derartige Ursache sich zurückführen lassen. (Anmerk. Wie die neuere Litteratur über die Stoffwechselprodd. der pathogenen Bakterien darthut, haben wir die „Ptomaine" nicht als die eigentlichen toxischen Stoffwechselprodd., sondern vielleicht nur als giftige Zersetzungsprodukte der letzteren anzusehen. D. R.) (Preisschrift der Soc. Royal Sc. Méd. et nat. Bruxelles; J. Méd. Chir. Pharmac. 1890. Nr. 18; CBk. **9**. 107—10.) PROSKAUER.

Fritz Blau, *Zur Konstitution des Nikotins. (Vorläufige Mitteilung.)* LIEBRECHT (H. III. 876) hat Hexahydronikotin als Dipiperidyl betrachtet, Verf. bezweifelt dies auf grund des relativ niedrigeren K. 250—252°, da anzunehmen, daß $\alpha\alpha$-Dipiperidyl, K. 219°, den niedrigsten K. unter den isomeren haben muß. Zunächst hat er deshalb aus α-β-Dipyridyl (H. III. 1034) das entsprechende *α-β-Dipiperidyl* dargestellt, $C_{10}H_{20}N$, F. ca. 30°, K. 268—270° (c), sehr hygroskopisch, dasselbe ist sonach nicht identisch mit Hexahydronikotin. Vf. versucht ferner, Hexahydronikotin noch weiter zu hydrieren, was möglich sein muß, wenn das Nikotin nur einen, nämlich den Pyridinring, enthält. (B. **24**. 326—29. 23/2. [31/1.].) WAGNER.

C. Liebermann u. **O. Kühling**, *Über die Oxydation des Hygrins* (vgl. **89**. I. 540). Das Rohhygrin war aus peruanischen Cuskoblättern, die es mit 0,2% enthalten, in der Braunschweiger Chininfabrik gewonnen. Es enthielt zwei Hygrine, die sich mit den früher erhaltenen identisch zeigten. Das niedriger sd. Hygrin (40) wurde mit Chromsäure (100+150 H_2SO_4 + 600 W.) oxydiert, deren Überschuß mit SO_2 zerstört, dann mit NH_3 das Cr beseitigt, mit $Ba(OH)_2$ die Schwefelsäure gefällt u. dann die Lsg. mit frisch gefälltem $Cu(OH)_2$ gekocht. Man verdampft die Lsg. des Cu-Salzes, extrahiert den Rückstand mit Chlf., verdunstet, trocknet den mit W. angeriebenen Rückstand auf porösen Platten, l. in Chlf. u. fällt durch Ä. blaue Nadeln von hygrinsaurem Kupfer, $(C_6H_{10}NO_2)_2Cu$. — H_2S, scheidet daraus die *Hygrinsäure*, $C_6H_{11}NO_2$, ab, Nadeln, durch Ä. aus A. oder sd. Chlf., F. 164°, sll. in W. u. A., l. in h. Chlf., unl. in Bzl. u. Ä., $C_6H_{11}NO_2.HCl$, Nadeln, F. 188°, $C_6H_{11}NO_2.HAuCl_4$. Beim Erwärmen der Säure mit konz. H_2SO_4 auf 300° wird Piperidin u. Pyridin erhalten, beim Kochen mit Goldchlorid entsteht ein Gemisch von Pyridin u. Piperidingoldchlorid, zugleich wird CO_2 entwickelt u. Gold abgeschieden. Hygrinsäure scheint danach Piperidincarbonsäure u. das Hygrin keinesfalls Trimethylchinolin (**87**. 1081), sondern vielleicht Oxyallylpiperidin zu sein.

Das höher sd. Hygrin wird viel schlechter oxydiert, doch wurde auch hier etwas Hygrinsäure gewonnen. (B. **24**. 407—15. 23/2. [9/2.] Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochschule.) WAGNER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

L. Lindet, *Bildung höherer Alkohole bei der Gärung.* Die höheren Alkohole, welche bei jeder Gärung auftreten, sind entweder normale, notwendige Prodd. derselben, die also auch in die Gärungsgleichung mit aufgenommen werden müssen, oder sie sind sekundären Ursprunges. Vf. hat diese Frage zu lösen gesucht, indem er einen Most in Gärung versetzte u. die höheren Alkohole in verschiedenen Perioden der Gärung bestimmte. Treten dieselben immer auf, und im konstanten Verhältnisse zum erzeugten A., so entstehen sie thatsächlich aus der Zers. des Zuckers durch Hefe im normalen Verlaufe der alkoh. Gärung, ändert sich dagegen ihr Verhältnis vom Anfange bis zum Ende, so heifst dies, dafs sie Nebenvorgängen ihre Entstehung zu verdanken haben. Die folgende Tabelle zeigt die Resultate, indem sie angiebt, wieviel sich in den ersten 14 Stdn. nach Beginn der Gärung, dann in weiteren 6 Stdn., in weiteren 18 Stdn. u. endlich noch in 24 Stdn. nach Vollendung der Gärung gebildet hatte: I. Liter A. in 100 l Most, II. ccm höhere Alkohole in 100 l Most u. endlich III. das prozentische Verhältnis zwischen 100 A. und den höheren Alkoholen.

	I	II	III
In 14 Stunden	1,84 l	6,62 ccm	0,36
In 6 „	1,60 „	8,69 „	0,54
In 18 „	2,83 „	25,13 „	0,88
24 Stdn. nach d. Gärung	0,28 „	39,82 „	14,07.

Angesichts dieser Resultate ist die Annahme kaum möglich, dafs die höheren Alkohole einzig u. allein Prodd. der normalen Gärung des Zuckers sind. Man kann vielmehr zwei Ursachen zu ihrer Entstehung sich als wirksam denken. Einmal eine gewisse Selbstverzehrung der Hefe. Sobald diese keinen Zucker mehr findet, zers. sie die Kohlehydratreserve, das Glykogen, welche sie während ihrer Wirkung als Ferment anhäuft, u. es ist möglich, dafs die Hefe dann jene höheren Alkohole erzeugt. Dann können letztere aber mindestens zum gröfsten Teile auch Prodd. mikroskopischer Organismen sein, deren Wirkung am Anfange der Gärung durch die Hefe unterdrückt wird, die aber aktiv werden, sobald die Hefe ihre Wirkung einstellt. Diese komplementäre Gärung möglichst wenig zur Entfaltung kommen zu lassen, liegt im Interesse der Fabrikanten von Branntweinen, sobald es sich nicht um Getränke handelt, denen dadurch ein besonderes Aroma verliehen werden soll. (Cr. **112**. 102—4. [12/1.*].) SACHSSE.

W. Prausnitz, *Kleinere Mitteilungen zur bakteriologischen Technik.* Vf. beschreibt: 1. *Eine Vorrichtung zum Abimpfen einzelner Kolonien von der Gelatineplatte.* Die Vorrichtung, welche sich an jedem Objektiv des Mikroskopes anbringen läfst, besteht aus einem Metallringe, welcher an der einen Seite zusammengeschraubt werden kann u. ein Metallstück trägt, in welchem eine Rinne verläuft. Diese dient zur Aufnahme eines kleinen, fahnenförmigen Platinbleches. Beim Abimpfen wird die Platinnadel in den Ausschnitt des Platinbleches gelegt u. die den Glasstab haltende Hand stützt sich auf den Rand des Objekttisches. Dann kann man das Auge dem Okular nähern, ohne fürchten zu müssen, den Platindraht aus seiner Lage zu verrücken. — 2. *Apparat zur Anfertigung von Esmarch'schen Rollröhrchen.* Derselbe besteht aus einem 10 cm hohen, 23 cm breiten u. 19 cm tiefen Blechkasten. In der

Mitte der beiden Schmalseiten ist am oberen Rande eine kleine Vertiefung angebracht, in welche die Axe einer Rolle zu liegen kommt. An der Axe befinden sich in Entfernungen von 14 cm voneinander zwei runde Blechscheiben, in deren Peripherie zehn runde Löcher eingeschnitten sind. In diese kommen die bis $^1/_4$ gefüllten Gelatineröhrchen. Der Kasten wird mit W. von 10—12° beschickt, u. während man die Kurbel dreht, die Gelatine zum Erstarren gebracht. — 3. *Apparat der bakteriologischen Wasseruntersuchung.* Derselbe besteht aus einem Blechkasten, in welchem alle zur bakteriolog. Wasserunters. erforderlichen Utensilien enthalten sind. Zweck des Apparates ist, auch aufserhalb des Laboratoriums an Ort u. Stelle die Unters. ansetzen zu können. — 4. *Eine Methode zur Anfertigung von Dauerkulturen.* Das Prinzip der Konservierung beruht darauf, dafs Roll- u. Stichkulturen — auch verflüssigende Arten — mit Gelatinelösung, die ein Desinfiziens zugesetzt enthält, übergossen werden. Die Gläser mit den zu konservierenden Kulturen werden in Eiswasser gestellt, und die antiseptische, gerade noch flüssige Gelatine mit einer tief in das Glas hineinreichenden Pipette langsam hineingegossen. Als Desinfiziens dient eine 5%-ige Essigsäure- u. eine 1%-ige Carbolsäuregelatine; diese wird ohne Zusatz von Fleischw. und Pepton bereitet, durch Kochen mit geschlagenem Eiweifs geklärt und nach der Filtration mit der Säure versetzt. (MMW. 1890. Nr. 49; CBk. **9.** 128—32. München.) PROSKAUER.

Julius Wortmann, *Die Organismen der Nitrifikation.* Vf. giebt einen Überblick über die auf diesem Gebiete ausgeführten Arbeiten, seitdem SCHLÖSING und MÜNTZ die ganze Frage angeregt haben, u. referiert namentlich ausführlich über die abschliefsenden Arbeiten von WINOGRADSKY (vergl. **91.** I. 327; **90.** II. 110; **90.** I. 1061.) (LJa. **20.** 175—84.) SACHSSE.

L. Adametz, *Bacillus lactis viscosus.* Vf. hat kürzlich (**90.** I. 431) auf einen von ihm aus Bachwasser gezüchteten Spaltpilz aufmerksam gemacht, welcher die Eigenschaft besitzt, sterilisierte Milch im höchsten Grade fadenziehend zu machen, ohne sonstige Veränderungen zu bewirken. Dieser Spaltpilz stellt sehr kurze Stäbchen vor, welche im freien Zustande nur schwer von gewissen länglichen Kokken zu unterscheiden sind. Hält man die mit demselben geimpfte sterilisierte Milch bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, so tritt während der ersten Tage scheinbar keine Veränderung ein, später, nach 5—10 Tagen, giebt sich die Zähflüssigkeit der Milch an einzelnen Zeichen zu erkennen, aber die vollständige Umwandlung erfolgt bei Zimmertemperatur, u. bei der Kultur im Reagensglase, bei welcher der Luftzutritt ein geringerer ist, erst nach vier Wochen. Die Milch besitzt dann die fadenziehende Eigenschaft in hohem Grade. Taucht man z. B. einen Platindraht in die Kultur, so ist man im stande, Fäden von mehreren Metern Länge zu spinnen, die vollständig den Fäden des Spinnengewebes gleichen. Obschon keine Zers. des Milchfettes eintritt, sind dennoch die Fettkügelchen aus diesen Milchkulturen verschwunden, während unter ganz gleichen Verhältnissen u. ebenso lange aufbewahrte sterilisierte Milch dieselben noch in bedeutender Menge aufweist. Versetzt man eine alte, stark fadenziehende Milchkultur des B. lactis viscosus mit dem mehrfachen Volum absoluten A., so erhält man eine schleimig faserige Fällung, welche aus dem mehr oder weniger veränderten Caseïn, aus der gebildeten schleimigen Substanz, sowie aus zahlreichen Bakterienzellen besteht. Beim Trocknen schrumpft diese M. zu einer hornartigen Substanz zusammen, die erst nach tagelangem Aufenthalte im W. quillt u. demselben eine schleimige Beschaffenheit verleiht. Eine solche schleimige, zähe Fl. scheint für die Organismen der Buttersäuregärung, die sich hier ansiedeln u. eine ziemlich heftige Buttersäuregärung auslösen, eine besonders günstige Zus. zu haben. Dieser Vorgang ist insofern von Bedeutung, weil er die Erklärung liefert, warum eine Milch, die in namhafter Menge Zellen des B. lactis viscosus enthält, eine rasch dem Verderben anheimfallende Butter liefert.

Die chemischen Veränderungen, welche B. lactis viscosus in sterilisierter Milch hervorruft, bestehen wesentlich in der Bild. jener schleimigen Substanz, die eine Quellungsstufe der mächtig entwickelten Hüllsubstanz darstellt, mit welcher die Zellen des Bacillus umgeben sind. Für die milchwirtschaftliche Praxis ist namentlich das Verhalten des B. lactis zu gewöhnlicher, nicht sterilisierter Milch wichtig. Vf. macht darauf aufmerksam, daſs die verhältnismäſsig langsame Bildung der schleimigen Substanz, sowie die Empfindlichkeit des Bacillus gegenüber einer sauren Rk. seines Nährmediums es verständlich machen, daſs die mit ihm infizierte, nicht sterilisierte Milch nie jene hochgradig fadenziehende Eigenschaft erlangen wird, wie die sterilisierte. Wenn man kuhwarme Milch, mit B. lactis viscosus infiziert, bei Zimmertemperatur an einem ruhigen Orte der Aufrahmung überläſst, so findet man nach 30—40 Stdn., daſs die ausgeschiedene Rahmschicht bald mehr, bald weniger schleimig bis schwach fadenziehend geworden ist, während die darunter befindliche Magermilch in der Regel ganz unverändert ist. Von der Art des gewählten Aufnahmegefäſses hängt gröſstenteils der Grad der schleimigen Veränderung des Rahmes ab. Hat man die infizierte Milch in flachen Schalen angestellt, so erfolgt die Vermehrung dieses luftbedürftigen Spaltpilzes namentlich in den obersten Schichten, minder verändert wird der Rahm dann, wenn man die Milch in einer hohen Schicht u. mit kleiner, der Luft direkt zugänglichen Oberfläche aufstellt. Die aus solchem Rahm bereitete Butter fällt auch dann sehr rasch der Zers. anheim, wenn ersterer nur einigermaſsen schleimig war. Da jedoch der B. lactis viscosus an u. für sich nicht im stande ist, das Butterfett zu zerlegen, noch auch den Milchzucker einer Buttersäuregärung zu unterwerfen, so bleibt nur die Erklärung übrig, daſs gewisse, von B. lactis viscosus gebildete Prodd. für die Entwickelung solcher Organismen besonders günstig sind.

Um zu sehen, ob die in der Milch gebildete, schleimige Substanz ein Prod. der schleimigen Gärung des Milchzuckers ist, kultivierte Vf. B. lactis viscosus in Peptonlsgg. von verschiedener Konz. Obschon keine Spur eines Kohlehydrates vorhanden war, ging dennoch die Bild. der schleimigen Subtanz vor sich. Diese Thatsache, im Vereine mit dem Umstande, daſs unter keinen Verhältnissen eine Gasentwickelung zu beobachten war, liefert somit den Beweis, daſs dieselbe kein Prod. einer schleimigen Gärung der Kohlehydrate sein kann. (LJa. **20**. 185—207.) SACHSSE.

Vaillard u. **H. Vincent**, *Der Tetanusbacillus*. Als Ursache des Tetanus hat man einen spezifischen Bacillus entdeckt, welcher indes nur durch das von ihm erzeugte Toxin wirkt. Die Tiere unterliegen durch das Gift, welches der Bacillus auch auſserhalb des Organismus entwickelt, u. nicht, weil derselbe in den Geweben lebt u. sich vermehrt. Dieses Gift ist auſserordentlich wirksam, es genügt $^1/_{1000}$ ccm einer sterilisierten, filtrierten Kultur, um in einem Meerschweinchen tödlichen Tetanus zu erzeugen, u. $^1/_{100000}$ ccm, um eine Maus zu töten. Der Beweis, daſs der Bacillus nicht selbst eine Rolle spielt, ist leicht zu führen. Man kann sehr empfindlichen Tieren sehr beträchtliche Mengen des Tetanusbacillus einimpfen, ohne Tetanus zu erzeugen, wenn man nur durch Waschungen für Beseitigung des Toxins gesorgt hat. Der pathogene Bacillus kann unter diesen Umständen in den Geweben nicht leben u. sein Gift entwickeln, u. bleibt daher unfähig, die Krankheit zu erzeugen. Aus dieser Unfähigkeit, sich in dem infizierten Organismus zu vermehren, erklärt es sich auch, warum sich die Krankheit aus demselben nicht weiter übertragen läſst. Bei der nachweislich groſsen Verbreitung des Tetanusbacillus u. bei der Leichtigkeit, mit welcher er mit Wunden in Berührung kommen kann, ist die Seltenheit der Krankheit auffallend. Es hängt dies nach den Vff. damit zusammen, daſs das Mikrob allein ohne Toxin den Tetanus nicht hervorrufen kann, sondern daſs dazu noch ein gewöhnlicher Organismus, wie Mikrobacillus prodigiosus, gehört, der durch beliebige Verunreinigungen hinzukommen kann. Das reine Virus ist für das Tier unschädlich, das unreine im Gegenteil tödlich. Allein kann das Mikrob in den Geweben des

gesunden Tieres nicht leben, aber es vermehrt sich, wenn man gleichzeitig andere Mikroben intervenieren läfst. Aber nicht alle besitzen das Vermögen, die Entwickelung des Tetanusbacillus zu fördern, es beschränkt sich diese Eigenschaft auf einige u. hieraus erklärt sich die Unbeständigkeit der Erscheinungen bei Verunreinigungen von Wunden durch Erde. (Cr. **112**. 239—41. [26/1.*].) SACHSSE.

Popoff, *Über einen anaëroben Bacillus bei der Brotgärung.* Brotteig aus verschiedenen Bäckereien wurde mit sterilem W. verteilt u. auf Anaëroben durch Aussäen auf Gelatineplatten unter Glasglocken, welche mit alkal. Pyrogallussäurelsg. O-frei gemacht waren, untersucht. Hierbei wurde ein fakultativ anaerober Bacillus erhalten, welcher saure Nährsubstrate bevorzugt u. Gelatine nicht flüssig macht. Bei 80° gehen die keine Sporen bildenden Bakterien zu Grunde. Sie bilden Milchsäure und Gase, welche nicht analysiert wurden. Wird eine Bouillonreinkultur zum Brotteig zugemischt, so zeigen sich alle gewöhnlichen Zeichen der Brotgärung, und es resultiert ein leichtes poröses Brot von gutem Geschmacke. Vf. schreibt daher diesem Bacillus eine wichtige Rolle bei der Brotgärung zu. (AIP. 1890. 474; CBk. **9**. 104.) PROSKAUER.

P. Röser, *Notiz über eine Verunreinigung des Brotes mit Mucor stolonifer.* Die Krume des aus der Versailler Militärbäckerei stammenden Brotes zeigte im August 1889 häufig grofse, schwärzliche Flecken, welche aus dem Rasen von Mucor stolonifer bestanden. Das zu diesem Brote verwendete Mehl gab bei der Aussaat zwar auch Kolonien vom Stolonifer, sie waren jedoch nicht so zahlreich, wie die vom Penicillium glaucum. Vf. untersuchte das Verhalten der Stolonifersporen unter den bei der Brotbereitung vorhandenen Bedingungen u. fand, dafs mit Sporen geimpfter, sterilisierter Teig $^3/_4$ Stdn. lang Temperaturen von 80—100° ausgesetzt steril blieb. Bei 70° gehaltene Proben entwickelten noch den Pilz. Das Eindringen des Pilzes in das Innere geschieht, wie weitere Beobachtungen lehrten, von der Oberfläche aus. Es scheint, als ob Fliegen die Ursache der Infektion gewesen waren; dieselben hatten von den zahlreichen Düngerhaufen der nächsten Umgebung die Pilze auf das noch warme Brot verschleppt, in das sie recht häufig sehr tief durch die Öffnungen der Anstofsstellen eindringen können. Aus Partikeln der Düngerhaufen konnte der Stolonifer durch Anlage von Kulturen stets erhalten werden. (Arch. de Méd. et Pharm. milit. 1890. 462; CBk. **9**. 104—5.) PROSKAUER.

Laurent, *Untersuchung über die Variabilität des roten „Kieler Bacillus“.* Dieser Bacillus, welcher von BREUIG in einem Kieler W. gefunden worden war, verlor seine Fähigkeit, Farbstoff zu bilden, sobald er durch Sonnenlicht belichtet worden war, während die gleiche Veränderung beim Bac. prodigiosus durch Belichtung zwar möglich ist, aber nicht zu dauerndem, erblichem Verluste des Farbstoffes führte. Durch fünfstündige Einw. des Lichtes werden die Prodigiosuszellen schon getötet. Dagegen zeigte sich die Veränderung beim Kieler Bacillus als eine konstante, durch Generationen hindurch andauernde. Der Farbstoff ist wl. in Bzl., löslicher in W. u. A., unl. in Chlf., CS_2 etc. Geringe Säuremengen machen die rote Farbe lebhafter, während Alkalien dieselbe verschwinden lassen; Säurezusatz stellt sie wieder her. Alle diese Eigenschaften zeigt auch der Farbstoff des Bac. prodigiosus. Oberhalb 36° gezüchtet, leidet die Färbung, kehrt aber bei geringeren Temperaturgraden wieder zurück. Bei Luftabschlufs erfolgt Wachstum, aber ohne Farbstoff. Saure Rk. des Nährsubstrates verhindert die Entwickelung (1‰ Weinsäure), während der Bacillus selbst eine nicht unbeträchtliche Säuremenge (bei Ggw. von Zucker) bildet, welche schliefslich seine weitere Vermehrung hindert. Schon vorher erlischt die Fähigkeit der Farbstoffbildung, während die schwach saure Rk. an und für sich die Färbung lebhafter erscheinen läfst. Auch die Temperatur und die CO_2 bedingt gewisse Nüancierungen des Farbstoffes. — Kulturen, welche 3 Stdn. lang den senkrecht auf-

fallenden Sonnenstrahlen ausgesetzt waren, gaben in der Regel vorwiegend farblose Kolonien; letztere gewannen ihre Farbe nicht wieder. Bei 1-std. Belichtung war die Wirkung nur eine vorübergehende, bei 5-stdg. Belichtung waren die Kulturen tot. Diese Wirkungen des Lichtes traten nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Luft ein. Wesentliche Unterschiede in der Wirksamkeit der einzelnen Strahlen des leuchtenden Spektrums konnten nicht konstatiert werden. Die durch Belichtung erhaltene farblose Rasse blieb bei 32-maliger Übertragung auf Kartoffeln bei 25—35° farblos, während sie früher unter diesen Bedingungen stets eine violettrote Färbung gezeigt hatte. Ebenso blieb sie in anderen Nährmedien farblos, zeigte aber wieder Farbstoffbildung bei Übertragung auf Kartoffeln bei niedriger Temperatur (10—25°). Doch ist letztere Färbung dann keine konstante Eigenschaft, da sie bei weiterer Kultur unter etwas höheren Temperaturgraden wieder verschwindet. (AIP. 1890. 465; CBk. **9.** 105—6.) PROSKAUER.

W. Spilker und **A. Gottstein**, *Über Vernichtung der Bakterien durch die Induktionselektrizität.* Die Versuchsanordnung war so gewählt, daſs das zur Prüfung angewandte Gefäſs mit den Kulturen mit Draht spiralig umwunden oder in eine freihängende Drahtspirale hineingestellt wurde, durch welche der Strom von einer Dynamomaschine oder von Akkumulatoren aus hindurchging. Später wurden auch Thonröhren von gröſserem Durchmesser gewählt, die mit dem Leitungsdraht spiralig umwickelt wurden, und in deren Inneres der zu untersuchende Gegenstand eingebracht war. Die beim Durchgang des Stromes eintretende Erwärmung der Substanzen überschritt niemals die für das Wachstum der Bakterien zulässigen Grade; bei den von Vff. mit pathogenen Bakterien angestellten Verss. betrug die höchste Temp. 36,6° C. Im Thonrohre wurde die bei den erforderlichen Stromstärken nicht zu umgehende höhere Temp. durch Einbringung von Eisstücken oder Durchflieſsenlassen von kaltem W. verhindert. Mit dem Micrococc. prodigiosus angestellte Vorversuche zeigten, daſs es möglich ist, Mikroorganismen in wss. Aufschwemmungen durch Induktionselektrizität zu vernichten. Milch konnte durch den Induktionsstrom zwar nicht sterilisiert werden, jedoch fand eine nachweisbare Verminderung der Keime dabei statt. Bei Weiſsbier wurde nahezu das gleiche Resultat, wie beim W. erzielt: in allen Fällen war die Entwickelung eine höchst spärliche und auſserdem auf Tage hinaus verzögert. Was die Stromstärke anbetrifft, welche eine Sterilisierung des W. bewirkt, so wird man nicht unter 10—12 Ampère für den Querschnitt der angewandten Röhrchen (3,5 cm) herabgehen, welche für weitere Querschnitte entsprechend zn steigern ist. Die Zeitdauer der Einw. betrug sowohl bei den Verss. mit dem Prodigiosus, als auch mit bakterienreichem, natürlichem W. behufs Erzielung von Sterilität eine Stunde, unterhalb dieser Zeit fand nur eine Verzögerung der Bakterienentwickelung statt. Pathogene Bakterien werden bei kürzerer Einwirkungsdauer des Stromes nicht in ihrer Virulenz geschwächt. Schlieſslich war es auch nicht gleichgültig, ob die zu behandelnden Fll. sich in Ruhe oder Bewegung befanden. Wurde je eine Probe Flüssigkeitsschicht ruhend u. dann behandelt, so ergab es sich, daſs das flieſsende W., gleich lange der Einw. des Stromes ausgesetzt, wie das ruhende, viel geringere Mengen von Bakterien enthielt, als das letztere, u. daſs auch die Kolonien bei der ersteren Versuchsanordnung viel langsamer sich auf den Platten entwickelten. Mehrfach kam es vor, daſs die in dem Ausgangsw. vorhandenen verflüssigenden Keime in den nach der Behandlung entnommenen Proben vollständig fehlten. — Aus den Verss. geht aber noch hervor, daſs wegen der erforderlichen langen Einw. des Stromes auf das W. die Sterilisierung desselben im groſsen durch den Induktionsstrom bedeutende Kosten verursachen würde u. sich deshalb für die Praxis kaum eignen dürfte.

Dagegen gelang es, pathogene Keime im verd. Blute bei elektrischer Behandlung von der Dauer von 5 Min. bis $^1/_2$ Stde. u. mit einer Stromstärke von 12,5 Ampère unschädlich zu machen. Nur ist noch die Frage unentschieden geblieben, ob es sich

um Abschwächung oder Abtötung der in das verd. Blut eingeimpften pathogenen Bakterien handelt. Vff. bringen das Verhalten des Blutes, sich leicht durch den Induktionsstrom sterilisieren zu lassen, mit seinem Eisengehalt in Zusammenhang. Es scheint, als ob das Eisenalbuminat hierbei eine Rolle spiele, da W., welches mit Eisenalbuminat (1 : 1000) u. Bakterien versetzt war, schon nach 10 Minuten langer Behandlung steril wurde. Andere Eisensalze zeigten diesen Einfluſs nicht. Vff. sind noch damit beschäftigt, die erhaltenen Resultate für die Konservierung von Nahrungsmitteln zu erproben, besonders wird ihr Augenmerk hierbei auf die Befreiung des Fleisches von pathogenen Keimen gerichtet sein.

Festgestellt wurde bis jetzt, daſs Weiſsbier, welches mit dem Induktionsstrom behandelt worden war, ein viel klareres Aussehen erhielt u. 8—10 Tage später kamig wurde, als ein nicht so behandeltes Kontrollbier. Auch Butter hält sich länger, wenn sie mit dem Strom in Berührung gewesen war. Eigentümlich verhielt sich die Milch; hier fiel das Caseïn früher aus, als bei den bei gleicher Temp. gehaltenen nicht elektrisierten Kontrollproben. (CBk. **9**. 77—88. 2/2. [3/1.] Berlin.) PROSKAUER.

Rich. Stern, *Über die Wirkung des menschlichen Blutes und anderer Körperflüssigkeiten auf pathogene Mikroorganismen.* Menschliches defibriniertes Blut ist im stande, gewisse pathogene Bakterien abzutöten. Am stärksten wirkt dasselbe auf den Bacillus cholerae asiaticae, etwas weniger auf den Bac. typhi abdom., noch weniger auf den FRIEDLÄNDER'schen Pneumoniebacillus. Die Trans- und Exsudate zeigen dieselben Eigenschaften, u. zwar in derselben Intensität. Die Wirk. des Blutes und anderer Körperfl. scheint bei verschiedenen Individuen und selbst bei denselben Individuen zu verschiedenen Zeiten nicht unerheblichen Schwankungen in Bezug auf ihre Intensität zu unterliegen. Das Blut bei akuten Infektionskrankheiten (Typhus abdom., Pneumonie) zeigt, soweit die Unterss. ein Urteil gestatten, keine erhebliche Veränderung bezüglich seiner antibakteriellen Wirkung. Andere pathogene Bakterien (Milzbrand, Diphtherie, Staphyloc. alb. u. aureus, Streptococc. pyog.) wachsen entweder sofort nach dem Eindringen in das Blut oder nach einer anfänglichen Verzögerung darin sehr reichlich. Die bakterientötende Wirkung des menschlichen Blutes und anderer Körperfl. wird durch $^1/_2$ stündige Erwärmung auf 60° völlig aufgehoben. (Z. klin. Med. **28**. Hft. 1 u. 2; CBk. **9**. 132—33.) PROSKAUER.

Scala u. Sanfelice, *Wirkung der im Trinkwasser gelösten Kohlensäure auf die Lebensfähigkeit der pathogenen Mikroorganismen.* Pathogene Bakterien werden durch den Kohlensäuregehalt eines W., wie er sich gewöhnlich vorzufinden pflegt, nicht geschädigt, wie dies Verss. mit Cholera-, Milzbrand-, Staphylokokkus-, Typhus- und Kaninchenseptekämiebakterien darthaten. Wurde das W. mittels Durchleiten von CO_2 reichlich mit diesem Gas gesättigt, so trat ein schädlicher Einfluſs des letzteren bei Cholera und Milzbrand hervor, während die übrigen sich indifferent verhielten. Die im Soda- und Selterwasser unter höherem Druck befindliche CO_2 erwies sich schädlich gegenüber dem Bac. subtilis, aber nicht gegen den Proteus vulgaris. Die Sporen des Bac. subtilis und anthracis keimen, wenn sie im kontinuierlichen CO_2-Strome gehalten werden, nicht aus. (BRom. **8**; CBk. **9**. 110—11.) PROSKAUER.

Chabarlé, *Gasförmiges Desinfektionsmittel und seine Wirkung auf die Bakterien der urinösen Infektion.* Durch Einw. von Silberfluorid auf Methylenchlorid dargestelltes Methylenfluorid wurde auf seine antiseptischen Eigenschaften untersucht. Das Fluorid ist im stande, das von BOUCHARD 1879 entdeckte Bakterium der urinösen Infektion nicht nur in seiner Entwickelung zu hindern, sondern auch zu vernichten. Reizende Wirkk. besitzt das Gas nicht; auf die Schwimmhaut und das Mesenterium des lebenden Frosches übte es keine andere Wirk. aus, als wie ein einfacher Wasserstrahl. (Sem. **10**. Nr. 51; CBk. **9**. 137.) PROSKAUER.

P. Pampoukes, *Über die Desinfektion tuberkulösen Sputums vor seiner Färbung.*

Vf. hat Verss. über die Art u. Weise, wie man in bakteriologischen Laboratorien zur Beruhigung der Studierenden tuberkulöse Sputa desinfizieren könne, angestellt. Er hat gefunden, dafs durch Sterilisieren der Sputa im D'ARSONVAL'schen Apparate bei 120° die Färbungsfähigkeit der Bacillen nicht beeinträchtigt wird, u. letztere bei dieser Temp. sicher vernichtet werden. Ob mit Sublimatlsgg. dasselbe Ziel erreicht wird, kann aus den vorläufig ausgeführten Unterss. noch nicht geschlossen werden; bis zum Abschlufs der Verss. empfiehlt er die oben angegebene Methode. (Γαληνός. 1890. Nr. 45. Athen; CBk. **9.** 139—40.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

Berthelot u. **G. André**, *Bestimmungen der Mineralsubstanzen in der Ackererde.* Vff. verbreiten sich in ihrer sehr langen Arbeit über die Thatsache, dafs zur genauen Bestimmung der Metalloxyde im Boden (Monoxyde u. Sesquioxyde) die vorherige Behandlung mit Flufssäure oder mit schm. Soda nötig ist. Behandlung mit Säuren allein ist nicht im stande, alle Metalloxyde zu lösen. (Cr. **112.** 117—21. [19/1.*].) SACHSSE.

Thomas M. Chatard, *Die Trennung von Titan, Chrom, Aluminium, Eisen, Barium und Phosphorsäure bei der Gesteinsanalyse.* Eine Portion wird mit Natriumcarbonat aufgeschlossen u. wie gewöhnlich zur Abscheidung der SiO_2 behandelt; der Nd., der die Hydrate von Titan, Chrom, Eisen, Aluminium und die Phosphorsäure enthält wird geglüht, gewogen, mit Natriumdisulfat geschmolzen, die Schmelze wird zur Bestimmung des Eisens in W. aufgenommen, reduziert u. titriert. Eine zweite Portion wird mit HF u. H_2SO_4 aufgeschlossen, in HCl aufgenommen u. filtriert. Der Rückstand, der das Bariumsulfat u. kleine Mengen Chromeisenstein enthält, wird mit Soda geschmolzen u. die Schmelze mit W. aufgenommen u. filtriert; das Bariumcarbonat wird in HCl gelöst, mit H_2SO_4 gefällt u. gewogen; die Filtrate werden vereinigt, die Chromsäure darin durch Kochen mit HCl zu Cr_2O_3 reduziert u. durch NH_3 die Sesquioxyde gefällt u. filtriert. Dieselben werden in HCl gelöst, die Lsg. wird mit Soda eingedampft u. mit Salpeter geschmolzen; man nimmt mit W. auf u. filtriert von der Titansäure u. dem Eisenoxyd, l. den Rückstand in HCl u. bestimmt in dem unl. bleibenden Teile die TiO_2 nach der Methode von GOOCH. Im Filtrate, welches Chromsäure, Phosphorsäure u. Thonerde enthält, wird das Chrom nach der Methode von BAUBIGNY von der Thonerde getrennt. (AmCh. **13.** 106—10.) BODLÄNDER.

Thomas M. Chatard., *Ein Apparat zur Bestimmung des Wassers bei der Mineralanalyse.* Um in solchen Mineralien, die erst bei der Schmelztemperatur des Glases ihr W. verlieren, die Menge desselben zu bestimmen, erhitzt der Vf. die Substanz in einem Platinschiffchen, das sich in einer Platinröhre befindet. Die Platinröhre ist mit einer Glasröhre verbunden u. das Ganze pafst in ein Luftbad, welches auf 105° erwärmt wird; es wird erst die Substanz in einem Strome warmer Luft auf 105° erhitzt u. getrocknet, dann wird das Luftbad entfernt, ein Absorptionsrohr für das W. wird angehängt u. die Stelle der Röhre, wo sich das Schiffchen mit der Substanz befindet, wird mit dem Gebläse erhitzt. Um das Platinrohr zu schonen, wird es mit einer Schicht Asbestpapier umwickelt, welches mit Borax getränkt ist. Das W. wird durch einen trockenen Luftstrom in das Absorptionsrohr getrieben u. dort zurückgehalten. (AmCh. **13.** 110—13.) BODLÄNDER.

Hermann Warnecke, *Prüfung von Bismuthum subnitricum auf Arsen nach Pharm. Germ. III.* Nachstehende Vorschrift der Pharm. Germ. III. wird beanstandet: 1 g bas. Wismutnitrat erhitzt man bis zum Aufhören der Dampfbildung, zerreibt die M. nach dem Erkalten u. l. in 3 ccm $SnCl_2$-Lsg. der Pharm. Germ. III. Im Laufe

einer Stunde darf eine Färbung nicht eintreten. Vf. fand, daſs das aus reinstem bas. Wismutnitrat durch Erhitzen erhaltene Bi_2O_3 sich in der vorgeschriebenen, mit HCl gesättigten $SnCl_2$-Lsg. mit goldgelber, grünstichiger Farbe l., u. schlägt folgende Prüfungsweise vor: 1 g bas. Wismutnitrat verliert bei 120° 3—5 cg an Gewicht und hinterläſst beim Glühen, unter Entw. gelbroter Dämpfe, 0,79—0,82 g Bi_2O_3. Wird letzteres nach dem Zerreiben in 5 ccm einer Lsg. von 1 Tl. $SnCl_2$ in 38—40%ig. HCl gel., so darf innerhalb 15 Min. weder Braunfärbung noch Abscheidung eines braunen Nd. eintreten. — Braunfärbung tritt noch bei Ggw. von 0,05 mg As_2O_3 ein. Das Zerreiben des Bi_2O_3 geschah im Porzellantiegel selbst mittels eines unten ebenen, scharfrandigen Glasstabes. (PZtg. **36**. 105. Hannover.) HEFELMANN.

Paul Jannasch, *Über eine neue Methode zur Aufschlieſsung der Silikate.* Wesentlich um sich die Priorität zu sichern, teilt Verf. mit, daſs er durch Behandeln von Silikaten mit HCl in offenem Pt-Rohr, welches in ein Kaliglasrohr eingeschmolzen ist, jede Silikatanalyse in eine Zeolithanalyse umwandelt. Das Pt-Rohr ist von HERAEUS, Hanau, bezogen. Die Abb. zeigt es in $^1/_3$ natürl. Gröſse, die Öse *a* dient, um es mittels eines Pt-Drahtes aus dem Glasrohre zu nehmen. Es wird mit der Substanz und 10 ccm verd. HCl beschickt (4 Mol. Salzsäure u. 1 Vol. W.), mit einem Pt-Draht gemischt u. dieser mit 5 ccm derselben HCl — aus als Spritzflasche eingerichtetem Meſscylinder — abgespritzt. Das Pt-Rohr kommt in ein Kaliglasrohr, dies wird bis zur halben Höhe des Pt-Rohres mit HCl beschickt und nach dem Einleiten von CO_2 zugeschmolzen. Man erhitzt wenigstens 10—12 Stunden auf 190—210°. Nach dem Öffnen u. Ausspülen des Rohres verdampft man zur Trockne auf dem Wasserbade, schärferes Trocknen ist überflüssig, nimmt mit verd. Säure auf, filtriert durch doppeltes Filter mit Zurückgieſsen des ersten Filtrates und fällt mit H_2S zunächst etwas — 2—3% — Pt u. verfährt zur Trennung der Basen wie sonst. Vf. weist darauf hin, daſs bei der Kieselsäure etwas von den Basen bleibt u. besonders nach Verflüchtigung der SiO_2 zu bestimmen ist, was übrigens bei allen Zeolithanalysen in Betracht kommt. Als Beleg sind zwei Feldspatanalysen mitgeteilt, welche untereinander u. mit einer in bisher üblicher Weise ausgeführten Analyse gut übereinstimmen. (B. **24**. 273—78. 9/2. [29/1.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.



Fig. 40.

Alfred Ziegler, *Neues über die Analyse von Ferrochrom, Ferroaluminium, Ferrowolfram, Ferrosilicium und Ferrotitan* (vergl. **90**. I. 98. 352. 813.) Beim weiteren Ausbaue seiner Methoden fand Vf., daſs das wirksame Prinzip der Schm. von Alkalinitrat u. Alkalicarbonat (bez. Alkalidisulfat) neben Salpeter das während des Prozesses sich bildende Ätzalkali ist, u. verwendete nunmehr von vornherein ein Gemisch von 6 g NaOH (oder KOH) u. 3 g $NaNO_3$ (oder KNO_3) zum Zers. der Legierungen von Fe mit Cr, Al, W. u. Si auf 0,5 g in gebeuteltem Zustande. Ätzalkali oder Salpeter allein schlieſsen nur unvollständig auf. Der Aufschluſs geschieht in einem Ag-Tiegel von 50 ccm Inhalt u. 45—46 g Gewicht bei ruſsender Flamme eines Bunsenbrenners, dessen Luftlöcher mit fein durchlöchertem Papiere verklebt sind. Der Gewichtsverlust des Tiegels betrug nach einer Schm. 0,0073—0,0223 g, durchschnittlich im Werte von 0,002 M.

1. *Ferrochrom.* 0,5 g der gebeutelten M. schlieſst man mit 6 g NaOH und 3 g $NaNO_3$ im Ag-Tiegel nach dem Anruſsen des letzteren zunächst mit kleiner, langsam gesteigerter, reduzierender Flamme auf. Nach $^1/_2$ Stde. läſst man erkalten, l. die Schm. in W., spült mit dem Fe_2O_3-Rückstande in ein Becherglas, sättigt mit CO_2, verdampft in einer Porzellanschale zur Trockene, l. mit W. u. filtriert. Der geringe

Ansatz von Ag_2CrO_4 im Tiegel wird mit HCl gel. u. zur Hauptmenge gebracht. Im Filtrate scheidet man SiO_2 ab u. fällt Cr doppelt durch NH_3. — *Si* bestimmt man durch Schm. von 0,5 g mit $NaHSO_4$ bei nicht zu hoher Temperatur. — *P.* 2 g Substanz schm. man mit 9 g $NaNO_3$ u. 18 g KOH, nimmt die Schm. mit HNO_3 u. etwas verd. HCl auf, dampft wiederholt mit konz. HNO_3 ab u. verfährt weiter wie üblich. — Cr kann auch in schwefelsaurer Lsg. mittels $KMnO_4$ oxydiert und das Chromat mit Ferroammonsulfat titriert werden.

2. *Ferroaluminium.* Die Methode, welche der bei Ferrochrom befolgten entspricht, erfordert 0,5—1 g gebeutelte Substanz, etwas längere Schmelzdauer und schliefst Einleiten von CO_2 in die Schmelzlsg. u. Verdampfen zur Trockene aus. Man kann auch, wie folgt, verfahren: Man l. 0,5 g der gepulverten oder gebohrten Substanz in der eben zur Lsg. nötigen Menge 1 : 3 verd. HCl in einer Pt-Schale, verdampft zur Trockene, schm. mit überschüssigem Na_2CO_3 oder $NaKCO_3$ u. verfährt nach der SiO_2-Abscheidung wie bei der Cr-Bestimmung. Oder man schmilzt die trockenen Rückstände mit 6 Tln. NaOH u. 3 Tln. $NaNO_3$.

3. *Ferrowolfram.* Aufschlufs wie bei Ferrochrom, Weiterbehandlung nach den früheren Angaben des Vfs. (l. c.).

4. *Ferrosilicium.* Kann ebenso gut wie nach obigem Verfahren mit $NaHSO_4$ im Pt-Tiegel zers. u. die in wss. Lsg. zurückbleibende unreine SiO_2 mit HF u. H_2SO_4 technisch genau bestimmt werden.

5. *Ferrotitan.* Aufschliefsung von 0,5 g mit $NaHSO_4$. Die Schm. l. man in k. W. Den Rückstand (SiO_2 etc.) raucht man mit HF u. H_2SO_4 ab u. bestimmt auf diese Weise zugleich SiO_2. Die Hauptlsg. wird auf ca. 1 l verd., etwas mit NH_3 neutralisiert u. mit SO_2-Lsg. versetzt. Dann erwärmt man langsam bis zum Sd. u. kocht $1^1/_2$—2 Stdn. Fast alles Fe bleibt als FeO-Salz zurück. Man filtriert u. wäscht mit 4% ig. Essigsäure aus, stumpft wieder mit NH_3 ab, versetzt abermals mit SO_2-Lsg. u. sd. 1 Stde. — Der erste Fe-haltige Nd. von Metatitansäurehydrat wird nun verascht, mit $NaHSO_4$ aufgeschlossen u. wie nach dem ersten Aufschlusse weiter behandelt. Den Nd. erhielt Vf. nach dem Veraschen, Behandeln mit $(NH_4)_2CO_3$ und Glühen nie rein weifs, wie auch von anderen Forschern bemerkt wird. — Beachtenswert sind noch folgende Rkk.: 0,5 g Ferrotitan zers. sich mit wss. HF bei gelinder Wärme in ca. 2 Stdn. Schm. $NaNO_3$ nimmt kein Ti auf. Die eben behandelte Lsg. zers. sich unvollständig mit HCl, HNO_3 u. Königswasser. Metatitansäurehydrat ist unl. in KCN, KSCN, Aluminiumnitrat u. K-Oxalat, l. in Oxalsäure (worin auch bas. Eisensulfat l. ist.) $Na_2S_2O_3$ erzeugt in der Titanschmelzlsg. eine bald verschwindende violette Färbung. Die Angabe, dafs TiO_2 in schwefelsaurer oder salzsaurer Lsg. durch KOH erst gefällt und dann im Überschusse gelöst wird, fand Verf. nicht bestätigt. (D. **279**. 163—66.) HEFELMANN.

D. F. Moldenhauer, *Über Fehlerquellen beim Titrieren des Zinks mit Ferrocyankalium und deren Vermeidung* (vergl. **89**. II. 811.) Da die Ferrocyankaliumlsg. sehr bald goldgelbe Farbe annimmt u. eine unbedeutende Menge Eisenoxyd absetzt, so setzt Vf. auf 1 l 1—2 g NaOH oder KOH zu u. bewahrt die Lsg. in Flaschen aus dunkelem Glase auf. Die Stärke der Lsg. richtet man so ein, dafs je 1 ccm 0,005 g Zn entspricht. Die Erfahrung hat indes gelehrt, dafs bei Anwendung der stöchiometrischen Menge von 16,2615 g Ferrocyankalium im Liter diese Lsg. immer noch etwas zu stark ist, so dafs pro ccm der Faktor 1,01 gebraucht werden mufs. — Störend wirken auf die Titrierung des Zn grofse Mengen von Fe_2O_3 u. die Ggw. von MgO u. Mn_3O_3; bei Ggw. von viel Fe_2O_3 ist der Fehler sehr gering, MgO verursacht einen Mehrverbrauch von 3—6% u. Mn_3O_3 einen Mehrverbrauch an Ferrocyankalium, der selten 4% übersteigt. — Zur Vermeidung dieser Übelstände schlägt Vf. jetzt folgendes Verfahren vor: Man löst 2,5 g Erz in HCl, oxydiert mit etwas HNO_3 u. verd., ohne zu filtrieren, auf 250 ccm. Darauf füllt man in eine Ausgufs-

bürette 60 ccm ein u. giebt davon 50 ccm in ein Kölbchen. Dazu setzt man 10 ccm NH_3 u. 5 ccm einer Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$ (in 100 ccm 5 g $(NH_4)_2CO_3$, 5 g NH_4Cl u. 10 ccm NH_3). Man erhitzt, bis der Nd. sich dicht abscheidet u. stellt zum Erkalten bei Seite. Unterdessen füllt man die Ausgufsbürette wieder mit der ursprünglichen Lsg., giebt 25 ccm in ein Glasgefäfs nebst 10 ccm NH_3 u. bestimmt den Ferrocyankaliumverbrauch auf 1 ccm genau, setzt dann noch 25 ccm der ursprünglichen Lsg. zu u. titriert genau aus. — Das erstere Kölbchen ist inzwischen abgekühlt. Man giebt zu dem Inhalte jetzt 1 ccm, höchstens 2 ccm 10%ig. Na_2HPO_4-Lsg., schwenkt kurze Zeit um u. titriert dann, nachdem auf diese Weise Mn_3O_4 u. MgO ausgeschieden worden sind. Waren Mn_3O_4 u. MgO abwesend, so stimmen beide Titrationen genau überein, im anderen Falle gilt die letzte Titration für die Bestimmung des Zn. Man prüft schliefslich nach kurzer Zeit noch, ob die Einw. stationär geworden ist. — Ein Gemisch von 50% ZnO, 10% Pyrolusit, 20% Marmor, 10% $MgCO_3$ u. 10% Brauneisenstein lieferte nach obiger Methode 39,5, resp. 39,7% Zn statt 39,8% Zn. Das Verfahren macht alles Filtrieren überflüssig, läfst die Endrk. scharf erkennen u. ist zuverlässig, wenn man nicht mehr als 1—2 ccm Na_2HPO_4 nach der Fällung durch NH_3 u. $(NH_4)_2CO_3$ anwendet. (ChZ. **15**. 223—24.) Hefelmann.

Thomas Moore, *Mafsanalytische Bestimmung des Mangans.* Man dampft die Lsg. des Mangansalzes auf 2—3 ccm ein, versetzt darauf mit sirupöser Phosphorsäure, oxydiert mit Kaliumchlorat u. erwärmt, bis alles Chlor entwichen ist. Es bildet sich das violette Manganimetaphosphat, welches durch Ferrosulfat reduziert wird. Man fügt so viel von einer titrierten Ferrosalzlsg. zu, bis die violette Farbe verschwindet, oder man giebt einen Überschufs von Ferrosalzlsg. zu der Lsg. u. titriert mit Permanganat zurück. Chrom darf nicht zugegen sein, weil sich dasselbe gleichfalls oxydiert u. dann durch Eisenvitriol reduziert wird, Kobalt und Nickel üben keinen störenden Einflufs aus. Die Methode soll gute Resultate geben, doch werden Beleganalysen nicht mitgeteilt. (ChN. **63**. 66—67.) Bodländer.

Walter J. Cooper, *Die Cyankaliumprobe auf Bleierze.* Mit Beziehung auf die Mitteilung von Warwich (**91**. I. 371) macht der Vf. darauf aufmerksam, dafs bei der Cyankaliumprobe von kupferhaltigen Bleierzen Kupfer u. etwas Eisen in den Bleiregulus übergeht u. dafs mithin diese Probe keine Vorteile vor der Analyse auf nassem Wege bietet. (ChN. **63**. 73.) Bodländer.

H. A. Weber, *Reaktionen des Tyrotoxins.* Vf. hat eine Reihe giftiger Käse nach den von Vaughan (**88**. 288) empfohlenen Methoden geprüft. Der wss. Auszug der Käseproben wurde nach Zusatz von Soda mit Ä. ausgeschüttelt u. der nach dem Verdunsten zurückbleibende wss. Rückstand den folgenden Proben unterworfen. Ein Tropfen wurde zu einer Mischung von Eisenchlorid u. Kaliumferricyanid gesetzt, es entstand in allen Fällen sofort ein Nd. von Berlinerblau. Ein oder zwei Tropfen wurden zu einer Mischung von wenigen Tropfen Carbolsäure mit starker Schwefelsäure gesetzt, wobei eine rötlichgelbe Färbung sich einstellte, welche nach einigen Stunden violett wurde. Der Rückstand des wss. Auszuges wurde nun auf einmal einer jungen Katze gegeben, ohne dafs Giftwirkung eintrat. Vf. schliefst aus diesen Verss., dafs die Berlinerblaureaktion durch die Ggw. einer organischen Base hervorgerufen wird, während die Carbolsäurereaktion von Buttersäure bewirkt wird. Sind beide Substanzen zusammen in einer Fl., so werden sie aus der alkal. Lsg. wahrscheinlich in Form eines Butyrates der organischen Base durch Ä. ausgezogen. (JAm. **12**. 485—87. Dez. 1890.) Sachsse.

Launcelot W. Andrews, *Der Nachweis von Coniin in einem Vergiftungsfalle.* Dem Vf. wurde zur Untersuchung der Magen eines unter verdächtigen Umständen Verstorbenen u. eine Suppe, von der der Verstorbene kurz vor dem Tode etwas genossen hatte, übergeben. Mikroskopisch konnte in beiden Objekten nichts Verdäch-

tiges aufgefunden werden. Durch Untersuchung nach der DRAGENDORFF'schen Methode gelang es aber, aus beiden Objekten *Coniin* zu isolieren u. dasselbe nach chemischen u. physiologischen Merkmalen sicher nachzuweisen. Um den Einwand des Verteidigers des der Vergiftung Angeklagten zu entkräften, daſs irgend ein bisher unbekanntes Ptomaïn mit allen Eigenschaften des Coniins vorliegen könne, hat Vf. von einem Teile des Alkaloids das salzsaure Salz rein dargestellt u. durch Titrierung des darin enthaltenen Chlors mit Silbernitrat nach der MOHR'schen Methode das Molekulargewicht des Alkaloids zu 125,4 bestimmt, während das des Coniins theoretisch 126,8 ist. Daſs der Magen u. die Suppe, trotzdem sie doch verschiedenen Bedingungen unterworfen waren, dasselbe Alkaloid enthielten, beweist vollends, daſs dasselbe sich nicht erst nach dem Tode gebildet haben kann, daſs es also kein Ptomaïn war. (AmCh. **13**. 123—28. Chem. Lab. d. Univ. Iowa.) BODLÄNDER.

Raoult Brullé, *Untersuchung der fetten Öle und der Butter.* Das Reagens besteht in einer Lsg. von Silbernitrat zu 25‰ in A. von 95°. Man bringt etwa 12 ccm des zu prüfenden Öles u. 5 ccm des Reagens in ein Probierglas u. stellt dieses in ein als Wasserbad dienendes Becherglas, wo es bis zum Sieden erhitzt wird. Wesentlich ist es, das Öl zu filtrieren. Bestes Olivenöl giebt eine zarte, grüne Färbung. Olivenöle geringerer Qualität, welche etwas aus dem Kerne stammendes Öl enthalten, schwärzen sich schwach oder werden blaſsrot, zuletzt aber intensiv grün. Selbst stark gefärbte Olivenöle zeigen diese Rk. Sie tritt etwas langsam, erst nach 15—20 Min. langem Kochen, aber doch zuletzt deutlich u. stark auf. Baumwollöl schwärzt sich vollständig, Erdnuſsöl wird braunrot, endlich grün u. verliert seine Durchsichtigkeit, Sesamöl wird dunkelrotbraun u. bleibt so. Rüböl u. Mohnöl werden gelblichgrün, die Fl. trübt sich u. unterscheidet sich so leicht von dem Olivenöle. Auch in Gemengen lassen sich diese verschiedenen Färbungen noch unterscheiden. Wendet man dasselbe Verfahren auf Butter an, so läſst sich erkennen, ob man eine reine Butter oder eine mit Margarine versetzte Butter vor sich hat. Erstere behält ihre Farbe, letztere wird ziegelrot, u. diese Färbung tritt auch für das ungeübte Auge schon bei 5% Margarine hervor. (Cr. **112**. 105—6. [12/1.*].) SACHSSE.

L. Adametz, *Welches einfachste und sicherste Verfahren empfiehlt sich für den Landwirt zur Milchprüfung auf den Fettgehalt?* Nach Vf. kommen nur drei Methoden hier in Betracht: das SOXHLET'sche aräometrische Verfahren, das MARCHAND'sche Laktobutyrometer u. allenfalls noch die DEMICHEL'sche Modifikation des letzteren. Für kleine Wirtschaften ist das Laktobutyrometer, besonders in der letzterwähnten Form, als billiger, leicht zu handhabender u. doch gute Resultate liefernder Apparat zu empfehlen, während für gröſsere Wirtschaften mit rationellem Betriebe unbedingt der SOXHLET'sche Apparat in erster Linie in Betracht zu ziehen wäre.

Der Apparat von DEMICHEL besteht aus einem kleinen Glaskolben mit langem, dünnem Halse, der eine Einteilung trägt. Eine zweite, etwas längere und oben mit einem trichterförmigen Ansatz versehene Röhre durchbricht seitlich die Wand des Kölbchens und reicht bis nahe an den Boden desselben. Die Beschickung geschieht wie beim MARCHAND'schen Laktobutyrometer (10 ccm Milch, 10 ccm Ä., 2 Tropfen Natronlauge u. 10 ccm A.) Um die abgeschiedene Ä.-Fettschicht genau ablesen zu können, wird durch den Trichter so lange W. von 40° eingefüllt, bis sich der untere Rand der Ä.-Fettschicht mit dem untersten Teilstrich des Kolbenhalses in einem Niveau befindet. Die Zahl am oberen Rande der Fettschicht giebt den Fettgehalt der Milch (Gramme im Liter) an. (Wien 1890. K. K. Landw. Ges.; VNa. **5**. 274.) PROSK.

Ferdinand Jean, *Nachweis freier Mineralsäuren im Weine.* Das Verbot des Zusatzes freier H_2SO_4 zum Weine, das der französische Justizminister erlassen hat, konstatiert öffentlich eine seit langer Zeit gebräuchliche Verfälschung. Ein Zusatz von 2—2,5 g H_2SO_4 pro Liter Wein dient zur Schönung der Farbe, zur Erzeugung

eines gewissen Glanzes u. zur Beförderung des Aromas. Da bezüglich des SO_2-Gehaltes der Weine jedoch scharfe Vorschriften bestehen, wie in Deutschland, so griffen die Fälscher zur HCl u. neuerdings zur HNO_3, auf welche bei der gewöhnlichen Weinanalyse selten gefahndet wird. Eine HNO_3-Fl., die zu diesen betrügerischen Zwecken diente, ergab im Liter: 904,31 g W.; 95,69 g HNO_3; 0,2185 g HNO_2; 2,12 g $CaSO_4$; 0,249 g $CaCl_2$; 0,417 g $FeCl_2$; 0,064 g Alkalichlorid u. Spuren Pikrinsäure u. Nitrobenzol. Neuerdings soll auch Kieselfluorwasserstoffsäure statt des Gipses angewendet werden.

Zum *Nachweise* freier Mineralsäuren im Weine entfärbt Vf. 100 ccm mit reiner, durch angesäuertes W. gewaschener Tierkohle, filtriert, engt das Filtrat auf dem Wasserbade auf die Hälfte ein u. prüft 10 ccm davon mit einer sehr verd. wss. Methylviolettlsg. (wie beim Nachweise freier Mineralsäuren im Essig. D. Ref.). Blaufärbung zeigt freie Mineralsäuren an. Die Probe soll noch bei Ggw. von 2°/₀₀ H_2SO_4, HCl oder HNO_3 empfindlich sein. — Zur Kontrolle kann man eine Probe des Weines auf ein geringes Volum einengen, mit A. extrahieren u. eine Spur des auf $^1/_{20}$ Vol. eingedampften A. auf ein Papier bringen, das man darauf bei 120° trocknet. Bei Ggw. von freier H_2SO_4 oder HCl wird dasselbe gebräunt. — Zum Nachweise der freien H_2SO_4 allein kann man sich des Verfahrens von Roos u. Thomas bedienen (**90**. II. 931), welches darin besteht, dafs man zunächst, wie üblich, Cl und SO_3 im Weine bestimmt, darauf mit einer Menge $BaCl_2$ versetzt, welche nötig ist, um alle SO_3 in $BaSO_4$ überzuführen, u. schliefslich das Cl in dem mit $BaCl_2$ behandelten Weine bestimmt. Der Genauigkeit dieser als quantitativ bezeichneten Methode steht nach dem Vf. entgegen, dafs sowohl freie Weinsäure, wie auch H_2SO_4 Chloride zersetzt; für qualitative Zwecke dagegen ist das Verfahren brauchbar. — Freie *HCl* weist man bei Abwesenheit von freier H_2SO_4 nach, indem man 100 ccm mit gepulvertem K_2SO_4 durchrührt, $^1/_2$ Vol. starken A. zugiebt u. nach 12 Stdn. filtriert. In einem Teile des von Weinsäure u. Tartrat befreiten Filtrates bestimmt man Cl, einen anderen Teil dampft man zur Trockene u. verbrennt bei niederer Temperatur. Im wss., sd. Auszuge der hinterbleibenden Kohle bestimmt man wieder Cl. Die Differenz aus beiden Bestimmungen ergiebt die freie HCl. — Freie *HNO_3* weist man qualitativ im entfärbten Weine mittels Diphenylaminsulfat nach u. bestimmt dieselbe sodann nach Schlösing. — Freie *Kieselfluorwasserstoffsäure* erkennt man leicht an der F-Rk. der Weinasche. — *Borsäure und Borate* weist man qualitativ durch Grünfärbung der A.-Flamme auf Zusatz von H_2SO_4 zur Weinasche oder Grünfärbung der H-Flamme beim Erhitzen der Weinasche mit CaF_2 u. H_2SO_4 im H-Strome nach. Zur quantitativen Bestimmung empfiehlt Vf. die Methode von Gooch in der Cassal'schen Modifikation unter Verwendung der Rohasche aus 100 ccm Wein. (RFa. **5**. 115—19. Paris. Lab. d. Handelsbörse.) Hefelmann.

F. G. Wiechmann, *Quantitative Bestimmung von Saccharose, Invertzucker und Dextrose oder Lävulose.* Der Vf. berichtet in Fortführung der ersten Mitteilung (**91**. I. 376) über die Einzelheiten einer Anzahl von Kontrollversuchen mit dem Sieben'schen Verfahren, bei denen das Verhältnis zwischen Invertzucker u. Dextrose oder Lävulose innerhalb weiter Grenzen schwankte. Die Resultate sind befriedigend, doch genügen die von Sieben für die Zerstörung der Lävulose gegebenen Vorschriften nicht in allen Fällen; in einem Versuche mufste, um richtige Ergebnisse zu erhalten, mit HCl statt drei, sechs Stunden gekocht werden oder drei Stunden mit der doppelten Menge HCl. Der Vf. will die Bedingungen, unter denen vollständige Zerstörung der Lävulose eintritt, weiter untersuchen. (Anl. **16**. 33—37.) Bodländer.

Joseph F. Geisler, *Fettbestimmung in der Milch nach Adams und Wanklyn.* Vf. hat beide Methoden miteinander verglichen. Nach der Wanklyn'schen Methode werden 5 ccm Milch genau gewogen in einem Platingefäfse zur Trockne gebracht.

Der trockene Rückstand wird mit Ä. erschöpft u. aus der Differenz des Gewichtes vor u. nachher das Fett gefunden. Bei der ADAMS'schen Methode (ZA. **27**. 84) läſst man die Milch von aufgerolltem Filtrierpapier aufsaugen u. extrahiert dieses mit Ä. Nach den Verss. des Vfs. giebt die ADAMS'sche Methode bis zu 0,72% mehr Fett als die Methode WANKLYN, wobei es viel darauf ankommt, ob oder ob nicht der nach WANKLYN eingetrocknete Rückstand während der Wirkung des Lösungsmittels mechanisch zerkleinert wird. Die ADAMS'sche Methode ist der anderen, wo Genauigkeit verlangt wird, vorzuziehen. (JAm. **12**. 488—500. Dezember 1890.) SACHSSE.

Ed. Mohler, *Analyse der Branntweine.* Die folgenden Operationen müssen mit der destillierten und auf den alkoholometrischen Gehalt von 50° gebrachten Fl. ausgeführt werden, mit Ausnahme der Bestimmung der N-haltigen Prodd., wozu man die Probe selbst anwendet. *Bestimmung der Äther.* Man kocht 100 ccm des dest. A. mit 20 ccm $^1/_{10}$ Kalilsg. 1 Stde. lang am Rückfluſskühler und titriert dann das Kali zurück, wobei man Rücksicht nimmt auf die Acidität des A. Das verschwundene Kali wird auf Essigäther umgerechnet. *Aldehyde.* Die Intensität der violetten Färbung, welche sich bei Einwirkung von Disulfitrosanilin auf mit Aldehyden beladene Alkohole entwickelt, ist deren Aldehydgehalt nicht proportional. Um das Reagens zur Bestimmung der Aldehyde anzuwenden, muſs man dasselbe auf eine Lsg. von bekanntem Aldehydgehalte wirken lassen und dann den zu untersuchenden A. durch Verdünnung auf denselben Grad bringen. Zu 10 ccm einer $^1/_{10000}$ Äthylaldehydlsg. und zu 10 ccm des zu prüfenden A. (beide von 50°) fügt man gleichzeitig 4 ccm Disulfitrosanilin. Man läſst die Farben sich 20 Minuten lang entwickeln und vergleicht ihre Intensitäten mit dem Kolorimeter von DUBOSCQ. Man wiederholt die Operation, indem man den zu analysierenden A. so lange verdünnt, bis die Färbungen dieselbe Intensität haben. *Höhere Alkohole.* Konz. Schwefelsäure hat unter den Bedingungen des Vers. nur auf die Aldehyde u. höheren Alkohole Einw. Die Aldehyde werden durch Anilinphosphat zurückgehalten. Zu 100 ccm der dest. Probe setzt man 1 ccm Anilin u. 1 ccm Phosphorsäure von 45° B., man erhitzt am Rückfluſskühler 1 Stde. lang zum Sieden und dest. dann zur Trockne. Das dest. Prod. wird nach der gewöhnlichen Methode mit Schwefelsäure von 66° behandelt, und die erhaltene Färbung wird mittels des Kolorimeters mit derjenigen verglichen, welche eine Lsg. von 0,25 Isobutylalkohol in einem Liter giebt. Man verfährt wie bei den Aldehyden, indem man den A. so lange verdünnt, bis die Farbenintensitäten gleich sind.

Stickstoffhaltige Prodd. Vf. bestimmte das Ammoniak, welches einerseits den Amiden u. Ammoniaksalzen, andererseits den Pyridinbasen u. Alkaloiden entspricht, indem er den zu prüfenden A. der Einwirkung von Na-Carbonat, dann der des Permanganates in alkal. Lsg. aussetzte u. die bei der einen oder der anderen Operation entstandenen geringen Mengen von Ammoniak nach NESSLER titrierte. Man setzt zu 100 ccm des nicht dest. A. 2 ccm Phosphorsäure von 45° B. und vertreibt den A. durch Kochen. Die phosphorsäurehaltige Lsg. der Basen wird mit W. auf ungefähr 1 l verdünnt, man setzt 10 g Soda hinzu u. dest., bis kein Ammoniak mehr übergeht. Dann setzt man Permanganat und Kali zu und setzt die Dest. fort, wobei man das nunmehr übergehende NH_3 in einer anderen Vorlage auffängt. Das bei jeder Operation erhaltene Ammoniak wird nach NESSLER bestimmt, wobei man zum Vergleiche eine Lsg. nimmt, die im Kubikzentimeter 0,00001 g Salmiak enthält. Zum Schlusse giebt Vf. die Analysen einer Anzahl von Branntweinen, die nach diesen Methoden ausgeführt wurden. (Cr. **112**. 53—55. [5/1.*].) SACHSSE.

Rudolf Benedikt u. Max Bamberger, *Zur Bestimmung des Holzschliffes im Papiere.* Bisher lagen zwei Methoden vor: 1. die von GODEFFROY (**89**. II. 218), welche EHMANN als zuverlässig erkannte, u. 2. die von TECLU (Jahresber. d. Wien.

Hand.-Akad. 1890. 150), welche zur Grundlage die Beobachtung hat, daſs Holzschliff beim Digerieren mit einer Mischung von 60% konz. H_2SO_4 u. 40% W. konstant 24,5% Rückstand hinterläſst. Letzteres Verfahren bedarf noch einer näheren Prüfung. — Vff. gründen eine neue Methode auf die Ermittelung der Methylzahl, die bei Lignin ziemlich hoch ist. Die Methylzahlen der verschiedenen Holzarten variieren allerdings innerhalb weiter Grenzen (19,9 für getrocknetes Lärchenholz u. 30,2 für getrocknetes Rotbuchenholz), indessen zeigen gerade die zur Fabrikation häufiger verwendeten Hölzer nahe übereinstimmende Methylzahlen, nämlich, bei 100° getrocknet, folgende: Fichte 22,6; Rotföhre 22,5; Tanne 24,5; Aspe 22,6. Vff. legen für österreichische Verhältnisse, bei denen Fichte u. Aspe in erster Linie in Betracht kommen, für Unters. von Papieren die Methylzahl 22,6 zu Grunde. In zweifelhaften Fällen ist das Papier unter dem Mikroskop zu prüfen. — Die Bestimmungen geschahen mit dem Apparate von Benedikt u. Grüssner (89. II. 383), an welchem Vff. nur die Vorrichtung zum Erwärmen des auf ca. 70° zu haltenden Kühlwassers abändern. In das Kühlgefäſs tauchen zwei zweimal rechtwinkelig gebogene Glasröhren bis auf den Boden ein, welche mittels weiter Kautschukschläuche mit den beiden Öffnungen des Kochkolbens aus Cu in Verb. stehen; die eine Öffnung ist am Halse des Kolbens, die andere am oberen Ende eines vom Boden des Kolbens abgehenden und darauf zweimal rechtwinkelig gebogenen Rohres. Gelangt das W. in dem Kolben zum Sd. u. hält man für einen Moment das mit dem Kolbenhalse verbundene Rohr zu, so füllt sich das andere mit W., u. es findet von nun an eine regelmäſsige Zirkulation des W. zwischen Kühlgefäſs u. Siedekolben statt. Der kupferne Kolben läſst sich übrigens auch durch einen gläsernen ersetzen. — Die Bestimmung ist erst abzubrechen, wenn die Ag-Lsg. vollständig klar über dem Nd. steht. Ein Fehler von 1 in der Methylzahl verursacht einen solchen von 5% in der Holzschliffbestimmung. 1,5—2 g Substanz werden mit 30 ccm Jodjodwasserstoffsäure (D. 1.70) gekocht, u. zwar unter Zusatz von etwas rotem P, da sich dann keine J-Dämpfe entwickeln. — Ein geringer S-Gehalt des Papieres, von der vegetabilischen oder animalischen Leimung herrührend, schadet nicht, da die geringe Menge Ag_2S sich in verd. HNO_3 löst. Neben rotem P kann zur Füllung des Absorptionsapparates statt des W. eine 10%ige CdJ_2-Lsg. verwendet werden. Papiere, welche $CaSO_4$ oder $BaSO_4$ enthalten, geben infolge von Merkaptanbild. zu niedrige Methylzahlen. — Resultate bei ungeleimten, vegetabilisch u. animalisch geleimten Papieren sehr befriedigend, im allgemeinen bis höchstens 2% zu hoch oder zu niedrig. Die Methode soll sich auch zur Unters. der Cellulose auf ihren Gehalt an Lignin, sowie zur Überwachung des Kochprozesses eignen. (ChZ. **15**. 221—22.) Hefelmann.

Patente.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld. *Darstellung roter basischer Diphenylmethanfarbstoffe.* Methylchlorid, bezw. -bromid oder -jodid wird im Druckgefäſs mit m-Oxydimethyl-, bezw. m-Oxydiäthylanilin auf 130—140° erhitzt und die Masse langsam in konz. Schwefelsäure eingetragen, wobei Salzsäure und schweflige Säure entweichen. Nach dem Erhitzen auf 160° u. Verd. mit W. wird mit Kalkmilch nahezu neutralisiert. Alsdann wird nochmals gut aufgekocht, filtriert u. aus dem Filtrat die Farbbase durch wenig überschüssige Natronlauge gefällt. Die harzartig ausgeschiedene Base wird in Salzsäure gel. u. mittels Chlorzink u. Kochsalz als Chlorzinkdoppelsalz gefällt. Der so dargestellte Farbstoff stellt ein grün-bronzeglänzendes, in kaltem W. leicht lösliches Pulver dar u. färbt tierische Faser u. tannierte Pflanzenfaser ähnlich wie Rhodamin. (Pbl. **11**. 957. DRP. 54190. 11/4. 89.)

E. von Brank, Stuttgart, *Rauchschwaches Schieſspulver.* Das rauchschwache Schieſspulver besteht aus einer Mischung von 100 Teilen chlorsaurem Kali mit ca.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band I. No. 13. 25. März.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ludwig Boltzmann, *Nachtrag zur Betrachtung der Hypothese van't Hoff's vom Standpunkt der kinetischen Gastheorie.* Der vom Vf. kürzlich (**91.** I. 121) mitgeteilte Beweis des VAN'T HOFF'schen Satzes wird durch Hinzuziehung der Annahme ergänzt, daſs der durch Anwesenheit von Salzmolekülen modifizierte Teil der Fl. klein gegen die Gesamtmenge ist. (ZP. **7.** 88—90. 27/1. München.) NERNST.

J. W. Brühl, *Über die Beziehungen zwischen der Refraktion der Gase und Dämpfe und deren chemischer Zusammensetzung.* Wie schon von LORENZ betont, führt der Ausdruck $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$ für das Refraktionsäquivalent zu annähernd den gleichen Zahlenwerten für den flüssigen und den gasförmigen Aggregatzustand, was für den älteren, rein empirischen Ausdruck $\frac{n-1}{d}$ viel weniger der Fall ist. Durch eine kritische Zusammenstellung der bisherigen Messungen über das Brechungsvermögen von Gasen, unter denen diejenigen DULONG's ganz besonders Vertrauen verdienen, bestätigt Vf. obiges Resultat; entsprechend liefert dann auch die mit den für den flüssigen Aggregatzustand gültigen Atomrefraktionen durchgeführte Berechnung der Molekularrefraktion von Gasen viel besser stimmende Werte, wenn man nach der ersten, als wenn man nach der zweiten Formel rechnet. Bemerkenswert ist, daſs die Differenzen im letzteren Falle nach derselben Seite hin liegen, indem die berechneten Molekularrefraktionen stets gröſser sind, als die gefundenen, während im ersteren dieselben bald positiv, bald negativ ausfallen und wahrscheinlich zum groſsen Teile auf Ungenauigkeit der Messungen zurückzuführen sind. Gerade hier zeigt sich die Überlegenheit der theoretischen Formel vor der älteren; nur bei Anwendung der ersteren wird eine Kontinuität der Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung u. optischem Verhalten erkennbar, welche sich auch auf die verschiedenen Aggregatzustände erstreckt.

Die Atomrefraktion des gasförmigen Chlors u. des Wasserstoffes berechnet sich nach der Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ zu 5,78 und 1,05 für die D-Linie; in flüssigen Verbb. betragen die entsprechenden Werte 6,00 und 1,05; die Übereinstimmung verschwindet natürlich, wenn man mit dem älteren Ausdrucke rechnet; ähnliche Übereinstimmung findet sich auch bei einer Anzahl zusammengesetzter Gase, wenn auch die Beobachtungsfehler überschreitende Abweichungen nicht fehlen, wie die folgende Tabelle zeigt, in der für die daneben stehenden Gase die beobachteten u. berechneten Molekularrefraktionen verzeichnet sind.

	beob.	ber. aus	
Chlorwasserstoff	6,70	H + Cl	= 6,83
Chlorkohlenoxyd	17,32	CO + Cl_2	= 16,59
Cyanwasserstoff	6,63	H + CN	= 7,21
Wasser	3,82	H_2 + O	= 4,14
Ammoniak	5,63	H_3 + N	= 5,36

	beob.	ber. aus.
Kohlensäure	6,71	$CO + O = 7,08$
Chloräthyl	16,35	$HCl + C_2H_4 = 17,49$
Stickoxyd	4,46	$N + O = 4,25$
Stickoxydul	7,58	$N_2 + O = 6,45$.

Es sind die Abweichungen wohl weniger auf bloſse Versuchsfehler, wie vielmehr darauf zurückzuführen, daſs die Molekularrefraktion keine rein additive Eigenschaft ist, daſs vielmehr die Atomrefraktionen der einzelnen Elemente mit der Bindungsweise und der Natur der gleichzeitig im Moleküle vorhandenen anderen Elemente variieren. So kommt dem Sauerstoff im freien Gase unzweifelhaft eine andere Atomrefraktion zu wie in den Kohlenstoffverbb., und auch hier besteht ja bekanntlich ein Unterschied, je nachdem das Sauerstoffatom mit einem oder zwei Kohlenstoffatomen verkettet ist. Noch schwankender scheint die Atomrefraktion von Elementen wie Schwefel oder Stickstoff zu sein. (ZP. **7**. 1—33. 27/1. [Nov. 1890.] Heidelb.) NERNST.

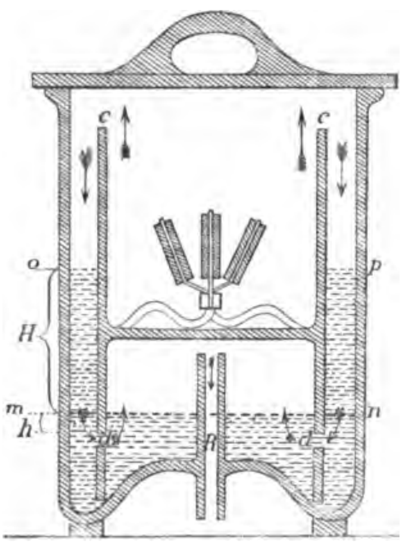


Fig. 41.

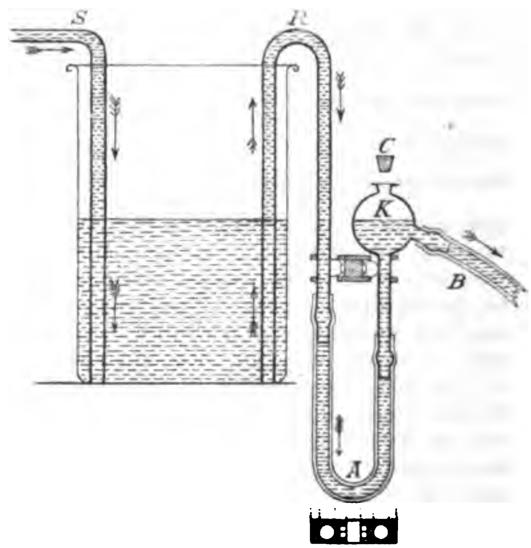


Fig. 42.

V. Schumann, *Photochemische Untersuchungen*. Geschmolzenes Bromsilber hat einen sehr dunklen Absorptionsstreifen bei D. und bei höherer Temperatur werden fast alle Strahlen des sichtbaren Teiles des Spektrums durch dasselbe absorbiert. Durch Ggw. von Jodsilber wird die Lage der Absorptionsstreifen nach dem Rot hin verschoben. Vf. hofft, mit Benutzung dieser Eigenschaften das Ultrarot photographieren zu können. Die Ansicht, daſs getrocknetes, aus alkoh. Lsg. gefälltes Bromsilber sich in Gelatine nicht suspendieren läſst, während das aus wss. Lsg. gefällte dasselbe Verhalten gegen Kollodium zeigt, ist falsch. Suspensionen in beiden Substanzen, lassen sich mit auf beide Arten hergestelltem AgBr bereiten; nur muſs man die Temperatur der Trocknung nicht zu hoch wählen. Trocknet man beide Präparate bei gleich niedrigen Temperaturen — 15° —, so geben sie in Gelatine und in Collodium Suspensionen, werden beide bei derselben höheren Temperatur getrocknet — 60° oder 160° —, so lassen sie sich nicht emulgieren. Auch einen spektroskopischen Unterschied weisen beiderlei Präparate nicht auf. (ChN. **63**. 97.) BODL.

Leo Ehmann, *Laboratoriumsapparate.* 1. *Dosenexsikkator* (s. Fig. 41). Es soll die Entstehung eines luftverdünnten Raumes verhindert werden. In den Boden der Dose ist ein beiderseitig offenes Glasrohr *R* eingeschmolzen u. über dasselbe der oben u. unten offene, in der Mitte aber mit einem Boden versehene Glascylinder *c* eingesetzt, welcher bei *dd* mehrmals durchbohrt ist. Die Dose ist bis *mn*, der ringförmige Raum zwischen der Dosenwand u. *c* bis *op* mit Glasperlen gefüllt. Das Niveau der konz. Schwefelsäure steht ebenfalls bei *mn*. In der oberen Abteilung von *ee* steht ein aus Draht u. Thonröhren gefertigter Dreifuſs zur Aufnahme von Tiegeln u. Schalen. Vorrätig bei W. Rohrbeck's Nachfolger in Wien. — 2. *Ablaufrohr.* Zur Erhaltung eines konstanten Niveaus in Kühlgefäſsen u. dergl., welche kein seitliches Ablaufrohr haben, dient die Vorrichtung Fig. 42. Dieselbe besteht aus dem Heberrohre *A*, welches durch ein Stückchen Schlauch mit der Kugelröhre *K* in Verb. steht. Man füllt den Apparat, indem man die obere Öffnung von *K* mit dem Finger oder einem Pfropf verschlieſst und bei *B* saugt. Hierauf öffnet man, worauf das durch *S* zuflieſsende W. konstant abflieſst Durch Auf- und Abwärtsschieben von *K* kann man das Niveau im Hauptgefäſse beliebig ändern. (ChZ. **15.** 202—3. 14/2.) Sachsse.

Bernhard Weinstein, *Über Aräometer und deren Prüfung.* Seit einiger Zeit ist die Kaiserliche Normalaichungskommission auch der Frage nach einer amtlichen Prüfung u. Beglaubigung der Aräometer näher getreten, welche zunächst wenigstens, auf diejenigen Instrumente beschränkt werden soll, die nach Dichtigkeitsgraden eingeteilt sind. Im Interesse einer Einheitlichkeit auf dem Gebiete der Wertbestimmung von Fll. steht zu hoffen, daſs diese wissenschaftlich am leichtesten zu behandelnden Aräometer die anderen allmählich verdrängen werden. Da die Korrektion wegen des Wulstes von Fl., welche vermöge der Kapillaritätskräfte gehoben wird, nicht unbedeutend ist u. naturgemäſs von Fl. zu Fl. variiert, so soll die Beglaubigung nur für bestimmte Fll. erfolgen; wo angängig, sollen bezüglich dieser Korrektion sich gleich verhaltende Fll. zu einer Gruppe vereinigt werden.

Zur Prüfung sind zwei Methoden in Gebrauch; die eine beruht auf der Aichung der Instrumente durch Eintauchen in Fll. von bekannter D., nach der anderen werden die an der Skala des Instrumentes anzubringenden Korrektionen aus seiner Masse, seinen Dimensionen, sowie den Kapillaritätskonstanten der Fll., für welche es Anwendung finden soll, berechnet. Für die praktische Durchführung erscheint auf den ersten Blick die erste als die bei weitem einfachere u. bequemere; allein sie hat mit denjenigen Schwierigkeiten zu kämpfen, welche aräometrischen Bestimmungen überhaupt inne wohnen. Die zweite, metrische Methode erfordert mehrere, zum Teil recht komplizierte Apparate u. stellt bedeutende Anforderungen an die Genauigkeit der Messung und Wägung. Die Ergebnisse, zu denen man nach diesen beiden so verschiedenen Verfahrungsarten gelangte, waren sehr zufriedenstellende; es darf die Hoffnung gehegt werden, daſs nunmehr aräometrische Bestimmungen mit einer Genauigkeit vorgenommen werden können, welche den Bedürfnissen der Praxis und selbst strengeren Anforderungen der Wissenschaft genügen wird. (ZP. **7.** 71—84. 27/1.) Nernst.

Albert Colson, *Die Berthollet'schen Gesetze.* (BPar. [3.] **5.** 51—58. 20/1. — C. **90.** I. 41; **90.** II. 371. 447; **91.** I. 308.) Sachsse.

H. A. Lorentz, *Zur Molekulartheorie verdünnter Lösungen.* Die Abhandlung bildet einen Versuch, sich durch molekular-theoretische Vorstellungen eine Anschauung über die einfachen Gesetzmäſsigkeiten zu verschaffen, welche die in Lsgg. sich abspielenden Erscheinungen beherrschen. Leider entspricht der Aufwand von Hypothesen, die zur Erklärung herangezogen werden, in keiner Weise der Einfachheit der zu erklärenden Erscheinungen. Die beiden wichtigsten Annahmen sind folgende:

1. die mittlere kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung eines in Lösung befindlichen Moleküls ist ebenso grofs, wie sie sich für den Gaszustand aus der kinetischen Theorie berechnet. 2. Der gelöste Stoff erleidet seitens des Lösungsmittels eine Anziehung, die gleich und entgegengesetzt der Kraft ist, welche auf die verdrängte Menge Fl. wirken würde. Aus 1. folgt unmittelbar die Gleichheit von Gasdruck und osmotischem Druck; aus 2. ergiebt sich, dafs die Konzentration des gelösten Stoffes in der Nähe der Oberfläche der Lsg. verschwindend klein ist, und Vf. versucht, die Erniedrigung des Dampfdruckes u. des Gefrierpunktes aus obigen Annahmen abzuleiten, letztere wenigstens für den Fall, wo das Lösungsmittel sich beim Erstarren ausdehnt.

Einen kurzen Auszug der Betrachtungsweisen des Vfs. zu geben, ist Ref. nicht im stande; nur darauf möchte Ref. noch hinweisen, dafs eine Erklärung der Erscheinungen der Gefrierpunkts- u. Dampfspannungserniedrigung auf Grund der Annahme, dafs an der freien Oberfläche der Lsg. die Konzentration des gel. Stoffes verschwindend klein sei, von vornherein als prinzipiell mifsglückt erscheint; denn die beiden obigen Erscheinungen sind von den gleichen Gesetzen auch in dem Falle beherrscht, wo der gel. Stoff an der Verdampfung teilnimmt, also an der freien Oberfläche der Konz. sicherlich nicht verschwindend ist. (ZP. **7**. 36—54. 27/1. Leiden.) Nernst.

E. Paternò und **A. Peratoner**, *Neue kryoskopische Versuche.* Nach Raoult hängt die Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Fl., in welcher irgend eine Substanz gelöst ist, nur von dem Verhältnis zwischen der Zahl der gelösten Moleküle u. der lösenden Moleküle ab. Unterwirft man gelöste Moleküle einer Veränderung, doch so, dafs ihre Anzahl dieselbe bleibt, so mufs der Gefrierpunkt unverändert bleiben. Vff. haben diesen Satz an Lsgg. von Jod in Jodkalium geprüft. Von einer Lösung von genau bekannter Konzentration von Jodkalium wurde der Gefrierpunkt bestimmt, dann nochmals, nachdem ein bekanntes Gewicht Jod darin aufgelöst worden war. Dabei liefs sich beobachten, dafs die Auflösung des Jodes in der KaJ-Lsg. den Gefrierpunkt der ursprünglichen Lsg. nicht erniedrigte. In anderen Worten, solange nicht mehr Jod gelöst ist, als zur Bildung des Kaliumtrijodids verbraucht wird, so lange bleibt auch die Summe der gelösten Moleküle ungeändert, die sich aus Molekülen von KJ u. Trijodid zusammensetzt, u. so lange bleibt auch der Gefrierpunkt ungeändert. Es gelang indes nicht, mehr Jod aufzulösen, als dem Trijodid entspricht, oder mehr als 2 Atome Jod auf 1 Mol. KJ zu l. Anderweite Verss. in derselben Richtung wurden mit einer wss. HCl-Lsg. u. Anilin angestellt. So lange nicht alle HCl gesättigt ist, bleibt die Anzahl der Moleküle dieselbe, und der Gefrierpunkt bleibt ebenfalls unverändert, fügt man überschüssiges Anilin hinzu, so vergröfsert sich die Anzahl der Moleküle, u. es tritt normale Erniedrigung des Gefrierpunktes ein. Die Verss. geben die Bestätigung, dafs auf den Gefrierpunkt wirklich nur die Anzahl der Moleküle von Einflufs ist, welche in der Volumeinheit gel. sind. (Gz. **21**. 110—12. 15/1. Palermo. Lab. d. Univ.) Sachsse.

Daniel Berthelot, *Leitfähigkeit isomerer organischer Säuren und ihrer Salze.* Mitteilung einiger weniger Messungen, mit Hilfe deren Vf. ohne Berücksichtigung früherer Arbeiten zu einigen längst bekannten Gesetzmäfsigkeiten gelangt (vgl. auch **90**. II. 34). (ZP. **112**. 46—48. [5/1.*].) Nernst.

W. Ostwald, *Leitfähigkeit isomerer organischer Säuren und ihrer Salze.* Vf. macht darauf aufmerksam, dafs in den von ihm und seinen Schülern (**88**. 269. 847. 1523; **89**. I. 147. 662. 774 etc.) über das Leitungsvermögen wss. Lsg. u. seine Bedeutung für die chemische Forschung angestellten Unterss. die von Berthelot neu aufgefundenen Regelmäfsigkeiten (s. o.) und manche andere bereits enthalten seien. (Cr. **112**. 229. [26/1.*].) Nernst.

Daniel Berthelot, *Antwort auf die Notiz von Herrn Ostwald.* Vf. plaidiert für teilweise Neuheit seiner Messungen. (Cr. **112**. 230—31. [26/1.*].) Nernst.

W. Ostwald, *Leitfähigkeit organischer Säuren und ihrer Salze.* Vf. hält seine Meinung aufrecht, daſs BERTHELOT's Messungen nichts Neues enthielten (Cr. **112**. 388—89. [16/2.*].), wohingegen

Daniel Berthelot, *Antwort auf Herrn Ostwald*, versichert, daſs man aus bald erfolgenden Mitteilungen seinerseits die Eigenartigkeit seiner Forschungen werde ersehen können. (Cr. **112**. 390. [16/2.*].) NERNST.

Berthelot, *Die Explosionswelle, die für eine Explosion charakteristischen Gröſsen und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit jener in festen und flüssigen Stoffen, speziell im Methylnitrat.* Wie vom Vf. und VIEILLE früher gezeigt wurde, pflanzt sich eine Explosion in einem gasförmigen System nach den gleichen Gesetzen fort, wie eine Wellenbewegung, z. B. der Schall; die Fortpflanzungsgeschwindigkeit betrug bis zu 2800 m in der Sekunde und hängt in erster Linie von der Wärmeentwickelung bei der Explosion und den spezifischen Wärmen der betreffenden Gase ab, wird durch Änderungen des äuſseren Druckes jedoch nur wenig beeinfluſst.

Über die Explosionsgeschwindigkeit fester Körper sind vom Vf. bereits früher einige Versuche angestellt, aus denen z. B. hervorging, daſs dieselbe für in engen Röhren befindlichen Nitromannit 7700 m betrug. Es erschien nun wünschenswert, ein homogenes Material zur Unters. heranzuziehen, wofür Vf. das Methylnitrat, eine sehr bewegliche Fl., D. 1,182, wählte, die in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser zerfällt. Das Volum der gasförmigen Zersetzungsprodukte würde bei 0° für einen Kilogramm Methylnitrat 870 l betragen, die Wärmeentwickelung ist 1431 Cal. Für Nitroglycerin, Nitromannite und Schieſsbaumwolle sind die entsprechenden Zahlen 713, 692 u. 859 l. u. 1459, 1427, 1010 Cal. Trägt man durch annähernde Schätzung der Abweichung der Gase von dem BOYLE'schen Gesetze Rechnung, so berechnet sich aus Verss. von VIEILLE, wonach bei einer Dichtigkeit der Ladung des Methylnitrats von 0,1 ein Maximaldruck von 1036 kg sich herstellte, der Druck bei der Explosion des Methylnitrats in seinem eigenen Volum zu rund 10 000 kg pro □cm. Naheliegende Werte würden sich, bezogen auf gleiche Dichtigkeit, für Nitroglycerin, Nitromannit u. Schieſsbaumwolle ergeben.

Für die nach der vom Vf. früher benutzten chronographischen Methode gemessenen Fortpflanzungsgeschwindigkeiten ergaben sich mit der Wandstärke und Material der langen Röhren, welche mit der Sprengsubstanz beschickt waren, variierende Werte. Sie betrug für Kautschukröhren vom Lumen 5 mm 1616 m, für Glasröhren vom Lumen 3—5 mm u. Wandstärke von 1—4,5 mm schwankte sie zwischen 1890 und 2482 m; für Röhren aus Britanniametall ergab sie sich bei einem inneren Durchmesser von 3 mm u. 4,8 mm Wandstärke 1230 u. für Röhren aus Stahl bei 3 mm innerem, 15 mm äuſserem Durchmesser 2100 m. Die Röhren barsten in allen Fällen bei der Explosion u. zwar wurden sie meistens in langen Streifen zerrissen, die gläsernen natürlich zu Staub zermalmt. Herstellung von Röhren, welche der Explosion widerstehen könnten, erscheint nicht angängig. Je fester die Röhre, um so gröſser ist im groſsen u. ganzen die Geschwindigkeit der Explosion, u. es ist wahrscheinlich, daſs sie derjenigen der Schallgeschwindigkeit in festen Körpern annähernd gleich, also von der Gröſsenordnung 5000 m werden würde, wenn die Röhren nicht bersteten.

Bei Nitroglycerin betrug in Bleiröhren die Geschwindigkeit 1300, bei Dynamit unter ähnlichen Verhältnissen 2700 m, die physikalische Beschaffenheit des Sprengmittels ist also von groſser Bedeutung. Hiermit ist in Parallele zu stellen die gröſsere Geschwindigkeit bei festen Sprengmitteln, wie Nitromannit oder Pikrinsäure (7700 und 6500 m). Bei Schieſsbaumwolle variierte die Schnelligkeit der Fortpflanzung nach Dichte der Ladung, welche von 0,65—1,27 schwankte, von 2400—5400 m. (Cr. **112**. 16—27. [5/1.*] Paris.) NERNST.

Vieille, *Einfluſs des Kovolums der Gase auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionserscheinungen.* Die Geschwindigkeit, mit welcher sich eine Erschütterung in einem Gase fortpflanzt, ist durch die bekannte Formel:

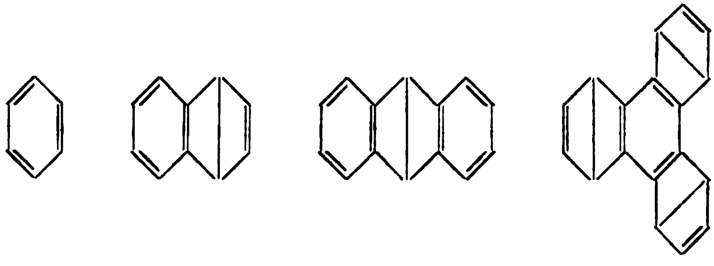
$$v = \sqrt{\frac{\gamma E}{\varrho}}$$

gegeben, worin γ das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen, ϱ die Dichtigkeit und E die Elastizität des Gases darstellt. Für nicht zu groſse Drucke läſst sich die Elastizität einfach aus den Gasgesetzen berechnen; für gröſsere muſs man die Abhängigkeit des Volums vom äuſseren Druck in jedem Falle ermitteln. Vf. nimmt an, daſs man für gröſsere Drucke diesen proportional dem Ausdrucke $\frac{\varrho}{1-\alpha\varrho}$ setzen könne, worin α also dasjenige Volum bedeuten würde, unter welches sich das Gas durch endliche Drucke nicht komprimieren lieſse, das sogenannte „Kovolum". (Bekanntlich gilt obige Beziehung nur in grober Annäherung u. müſste strenger dafür die van der Waals'sche Zustandsgleichung gesetzt werden. D. Ref.)

Zweifellos steht die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Erschütterung in Beziehung zur Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Explosion. Da nun nach dem Obigen letztere unendlich groſs werden würde, wenn die Verbrennungsprodukte einer explodierenden Substanz bis auf das „Kovolum" komprimiert sind, so muſs man bei der Explosion fester u. flüssiger Stoffe auſserordentlich hohe Fortpflanzungsgeschwindigkeiten antreffen, wie es auch aus Berthelot's Versuchen (siehe oben) sich ergiebt. Da diesen aber auſserordentliche Drucke entsprächen, so ergebe sich, daſs man die Explosion fester oder flüssiger Sprengstoffe in geschlossenen Gefäſsen nicht beobachten kann, weil diese eben notwendig gesprengt werden müſsten. (Cr. **112**. 43—45. [5/1.*].)

Nernst.

Julius Thomsen, *Über die Beziehung zwischen der Verbrennungswärme organischer Verbindungen und der Konstitution derselben.* Den Rechnungen wird die Annahme zu Grunde gelegt, daſs man die Verbrennungswärme eines Kohlenwasserstoffes aus derjenigen der einzelnen Kohlenstoff- u. Wasserstoffatome u. dem Arbeitsaufwande berechnen kann, dessen es bei Lösung der zwischen den C-Atomen stattfindenden Bindungen bedarf. Es ergiebt sich dann, daſs Anthracen und Phenanthren sich nicht unmittelbar der Gruppe Benzol, Naphtalin u. Chrysen anschlieſsen, d. h. die Bindungen besitzen in diesen vier typischen Kohlenwasserstoffen verschiedenen Wert. Würde man ausschlieſslich einfache Bindungen annehmen, so käme man zu dem unsinnigen Resultate, daſs Methan als fester Körper eine beträchtlich höhere Verbrennungswärme besitzen würde, als wenn dieselbe gasförmig verbrannt wird; bezeichnet man der Einfachheit willen die Bindungen als „einfache" und „doppelte", so müssen im Bzl. 3 einfache und 3 doppelte Bindungen vorhanden sein. Alsdann ergiebt die Berechnung, daſs im Naphtalin 4, im Anthracen, Phenanthren u. Chrysen 6 doppelte Bindungen vorhanden sind, u. Vf. stellt die Konstitution der Verbb. in folgender Weise graphisch dar:



Der numerische Wert übrigens, welchen man für die Verbrennungswärme eines isolierten C-Atoms zu Grunde legt, ist irrelevant.

Die doppelten Bindungen der aromatischen Körper sind viel schwieriger zu lösen als diejenigen der anderen Kohlenwasserstoffe, und demgemäfs findet im Einklange mit der Erfahrung hier auch die Bildung von Additionsprodukten schwieriger statt, als wie bei den Olefinen. Während bei diesen der Arbeitsaufwand bei der Auflsg. einer doppelten Bindung etwas kleiner ist als bei einer einfachen, zeigt in den aromatischen Verbb. die doppelte Bindung einen weit höheren Wert als die einfache. (ZP. **7.** 55 bis 70. 27/1. [Dezember 1890.] Kopenhagen.) NERNST.

Anorganische Chemie.

R. H. Adie, *Verbindungen der Oxyde des Phosphors mit Schwefelsäureanhydrid.* Aus Schwefelsäureanhydrid und H_3PO_3 (?, es soll vielleicht H_3PO_4 heifsen) entsteht eine zähe Fl. der Zus. $H_3PO_4.3SO_3 = (SO_3H)_3PO_4$, welche durch W. langsam in H_2SO_4 und Orthophosphorsäure zers. wird. Mit Phosphor reagiert SO_3 heftig unter Bildung eines Prod. $3P_2O_4.2SO_3$; dasselbe zers. sich an der Luft allmählich unter Bildung von P_2O_5 und SO_2, durch W. findet augenblickliche Zers. statt. (LChS. [5/2.*]; ChN. **63.** 102—3.) BODLÄNDER.

H. M. Vernon, *Die Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf Chlor.* Chlorgas wurde in Röhren, wie sie von ANDREWS u. TAIT zur Darst. von Ozon verwendet wurden, dunklen elektrischen Entladungen ausgesetzt; als Sperrfl. diente mit Chlor gesättigte, konz. H_2SO_4. Es wurde zu Anfang eine durch die Temperaturerhöhung bewirkte Ausdehnung des Gases beobachtet; dann blieb das Volum desselben mehrere Stunden lang konstant. Es haben also die dunklen elektrischen Entladungen auf *Chlor* nicht den Einflufs, eine dem Ozon entsprechende Modifikation hervorzubringen. Dies ist erklärlich, weil das einwertige Chlor sich nur mit einem Atom Chlor im Molekül verbinden kann. Ähnliche Versuche mit einem Gemisch von Chlor- u. *Brom*gas, bei denen fl. Brom als Sperrfl. diente, hatten auch negativen Erfolg. *Stickstoff* könnte einen Ring, $\begin{array}{c}N = N\\ |\quad\;\; |\\ N = N\end{array}$ bilden, doch ist dessen Entstehung unwahrscheinlich, weil erst die Affinitäten des Stickstoffes aus ihren gegenseitigen Bindungen befreit werden müfsten, was bei der grofsen Indifferenz des Stickstoffgases nicht möglich ist. Die vieratomigen Moleküle des Phosphors u. Arsens bilden ähnliche Ringe. (ChN. **63.** 67—68.) BODLÄNDER.

M. Fileti u. F. Crosa, *Darstellung von Bromwasserstoffsäure.* Die Methoden von WILLGERODT (**89.** II. 618) u. von RECOURA (**90.** I. 929) haben den Vffn. unbefriedigende Resultate gegeben. Das Verfahren der Verff. ist nicht neu, denn es gründet sich auf Einw. von Brom auf roten Phosphor bei Ggw. von W., wobei nach LINNEMANN's Vorschlag zweckmäfsig Sand zugemischt wird. Die einzige Modifikation dieses gewöhnlichen Prozesses besteht in dem Ersatze des gewöhnlichen Phosphors durch roten Phosphor, der mit Asbest gemischt ist, um das Gas von den Bromdämpfen zu befreien. Man bringt in einen Ballon ein Gemenge von 1 Teil roten Phosphor mit 2 Tln. W. u. so viel Sand, um einen dicken Brei zu erhalten. Der Ballon wird mit einem doppelt durchbohrten Stopfen geschlossen, durch welchen das Entwicklungsrohr und ein Trichter mit Glashahn hindurchgehen. Läfst man aus dem letzteren 10 Tle. Brom zutropfen, so entwickelt sich ganz regelmäfsig der mit Bromdämpfen beladene HBr. Man läfst das Gas durch einen gewöhnlichen Trockencylinder hindurch streichen, welcher mit Asbest gefüllt ist, der innig mit einer hinreichenden Menge roten Phosphor gemischt und mit einer konz. Lsg. von HBr befeuchtet ist. (Gz. **21.** 64—65. 15/1. [3/9.] Turin. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

Th. Curtius und **R. Radenhausen**, 7. *Zur Kenntnis der Stickstoffwasserstoffsäure.* Wasserfreie *Stickstoffwasserstoffsäure* (*Azoimid*), N_3H (K. 37°, wasserhelle, leicht bewegliche Fl., mischbar mit W. u. A., unerträglicher Geruch), explodiert durch Berühren mit einem heifsen Körper, unter Umständen selbst bei Zimmertemp. ohne jede Veranlassung mit beispielloser Heftigkeit unter glänzend blauer Lichterscheinung. Die wasserfreie Säure, erhalten durch Fraktionieren der wss. Säure und Behandeln mit Chlorcalcium, ist nach ihrem elektrischen Leitungsvermögen (OSTWALD) etwas stärker als Eisessig. Das mittels derselben erhaltene *Stickstoffammonium*, N_4H_4 (glänzende Prismen, nicht hygroskopisch), verflüchtigt sich schon bei Zimmertemp., lagert sich nach Art des cyansauren Ammoniums nicht um u. ändert seine Eigenschaften weder durch Kochen mit W., noch durch Sublimieren. (Jpr. **43**. 207—8. 3/2. Kiel. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

H. M. Vernon, *Eine neue Modifikation des Phosphors.* Geschmolzener u. unterkühlter Phosphor soll, wenn er schnell zur Erstarrung gebracht wird, verschieden sein von dem gewöhnlichen oktaedrischen Phosphor. Die neue Varietät hat keinen bestimmten F. u. schm. etwa bei 45,3°, während der oktaedrische Phosphor F. 44,3° besitzt; des letzteren D_{10}. ist 1,8177, die des ersteren 1,8272; die spez. Wärme dieses ist beträchtlich kleiner als die des oktaedrischen Phosphors. Beide Varietäten erstarren nach dem Schmelzen bei 43,8°. Die aus einer Lösung in Bzl. erhaltenen Krystalle der neuen Modifikation sollen in mikroskopischen, rhombischen Säulen krystallisieren. — Mit Recht erhoben in der Diskussion PICKERING und TUTTON Zweifel darüber, ob man auf die geringfügigen Unterschiede von D. u. F. die Annahme einer neuen Modifikation gründen dürfe. Auch sei es unwahrscheinlich, dafs die beiden Arten, die beim Schmelzen in eine einzige verwandelt würden, aus der Lösung in Benzol in verschiedenen Formen anschössen. (LChS. 15/1.*; ChN. **63**. 81. 13/2.) BODLÄNDER.

Joannis, *Natriumamid und Dinatriumammoniumchlorid.* Das Natriumammonium zers. sich bei gewöhnlicher Temperatur von selbst in Wasserstoff und in ein *Natriumamid*, NH_2Na. Die Zers. findet sowohl in der Dunkelheit als im Lichte statt, im letzteren Falle etwas schneller. Sie ist in jedem Falle indes sehr langsam u. strebt in dem Mafse, wie sich der Druck des entwickelten H vermehrt, einer Grenze zu. Gleichzeitig mit der Entwickelung von H sieht man kleine, weifse, durchsichtige Krystalle auftreten, bis zu 1 mm Seitenlänge, welche aus Natriumamid, NH_2Na, bestehen. Das *Dinatriumammoniumchlorid* entsteht mit NaCl gemischt, wenn man Natrium mit überschüssigem NaCl bei Ggw. von etwas flüssigem Ammoniak, ungenügend, um alles NaCl zu lösen, vermischt. Wasser zersetzt das Chlorid in Ammoniak, Natron u. Chlornatrium ohne Gasentwickelung. (Cr. **112**. 392—94. [16/2.*] SACHSSE.

Henri Moissan, *Darstellung von krystallisiertem Fluorcalcium u. Fluorbarium.* Läfst man bei gewöhnlicher Temperatur eine etwas konzentrierte Lsg. von Fluorkalium auf Chlorcalcium einwirken, so bildet sich ein amorpher, mehr oder weniger gallertartiger Nd. von CaF_2, welcher schwer auszuwaschen ist. Setzt man aber eine $^1/_{10}CaCl_2$-Lsg. zu einer sd. $^1/_{200}$KF-Lsg., so hat das ausfallende CaF_2 das Aussehen von Sand. Das Kochen wird $^1/_2$ Stunde lang fortgesetzt, dann filtriert, ausgewaschen u. geglüht. Die Krystalle sind sehr hübsch ausgebildet. Auch das Fluorbarium läfst sich in mikroskopischen Krystallen erhalten, wenn man in eine $^1/_{100}$Lsg. von Fluorkalium während des Kochens langsam eine Lsg. von 18 g Chlorbarium in 500 g W. einfliefsen läfst. Die Fl. wird ebenfalls $^1/_2$ Stunde lang im Sieden erhalten u. dann der Nd. gesammelt u. getrocknet. (BPar. [3.] **5**. 152. 5/2.) SACHSSE.

H. N. Morse und **J. White jr.**, *Die Dissociation von Magnesiumoxyd mittels metallischen Magnesiums.* Die Vff. hatten früher (**89**. II. 243) nachgewiesen, dafs

Zinkoxyd und Kadmiumoxyd mit den Metallen im Vakuum erhitzt, scheinbar sublimieren, wiewohl sie für sich nicht flüchtig sind, u. dafs dabei die Oxyde einen Teil ihres Sauerstoffes verlieren. Die Vff. hatten diese Erscheinung dadurch erklärt, dafs die Metalle, indem sie auf den Sauerstoff der Oxyde eine gewisse Anziehung ausüben, dessen Bindung lockern u. ihn frei machen, u. dafs nur die Metalle sich verflüchtigen. Ein Teil des freigewordenen Sauerstoffes verbindet sich dann wieder mit den Metallen an den kälteren Stellen, während ein Teil frei bleibt und durch die Luftpumpe abgesaugt wird. Mit demselben Apparate haben die Vff. die nämliche Erscheinung für Gemische von Magnesia u. Magnesium nachgewiesen; um die Einw. des Magnesiums auf das Glas auszuschliefsen, wurde die Erhitzung in einer eisernen Röhre vorgenommen, die von einer Glasröhre umgeben war. Bei Anwendung von 4,5—10 g Magnesium u. 1,5—3 g MgO wurde ein Transport des letzteren in Mengen von 0,1—1,5 g nachgewiesen, u. 1,5—3 ccm Sauerstoff wurden durch die Luftpumpe abgesaugt; daneben enthielt das Gas CO_2, welche durch die Einwirkung des Sauerstoffes auf den Kohlenstoff des Gufseisens entstanden sein mufs. (AmCh. **13**. 128—29. JOHN HOPKIN's Univ.) BODLÄNDER.

G. T. Moody, *Verbrennung von Magnesium in Wasserdampf.* Man bringt das Magnesium in den einen Arm einer in einem stumpfen Winkel gebogenen Glasröhre, deren anderer mit einem Kochgefäfs verbunden ist, läfst Wasserdampf langsam durch die Röhre streichen, die man, nachdem die Luft verdrängt ist, dort, wo das Magnesium sich befindet, erst wenig über 100° durch einen Bunsenbrenner u. dann immer stärker, zuletzt durch eine Gebläseflamme erhitzt. Das Magnesium entzündet sich schliefslich u. brennt mit glänzender Flamme. Der entwickelte Wasserstoff kann quantitativ aufgesammelt werden. (LChS. [5/2.*]; ChN. **63**. 103.) BODLÄNDER.

Gerhard Krüfs und **Hermann Moraht**, *Untersuchung über das Beryllium* II (**90**. II. 989). Ausführliche Mitteilung der (**90**. II. 734) referierten Versuche zur Bestimmung des Atomgewichtes des Berylliums. Dieselben führten zu dem auf Sauerstoff = 15,96 bezogenen Mittelwerte **9,027**. (A. **262**. 38—61. München. Lab. der Akademie der Wissensch.) BODLÄNDER.

John Cawley, *Über das merkwürdige Verhalten gewisser Schwefelzinkverbindungen.* Durch Fällung von Zinksalzlösungen mittels Schwefelalkalien oder den Sulfiden von Erdalkalien, Trocknen und Glühen des Nds. auf Rotglut, Werfen des rotglühenden Prodd. in W., Waschen u. Pulverisieren, hat der Vf. früher eine weifse Ölfarbe dargestellt, die in vielen Beziehungen Vorzüge vor Bleiweifs und ähnlichen Farbstoffen hat, aber an dem Nachteile leidet, dafs sie sich zuweilen im Sonnenlichte schwärzt. Die schwarze Färbung verliert sich vollständig, wenn die Gegenstände einige Stunden im Dunkeln bleiben, kehrt aber bei erneuter Belichtung, wenn auch stark abgeschwächt, wieder. Der Vf. hält es für möglich, dafs im Lichte ZnS mit dem durch Glühen entstandenen ZnO unter Bildung von fein verteiltem, metallischem Zink u. SO_2 reagiert, u. dafs die Färbung durch das Zink verursacht wird. Zusatz von Magnesia verhinderte zuweilen die Schwärzung. Der Vf. überläfst den interessanten Gegenstand anderen zur Verfolgung und teilt noch eine Reihe Beobachtungen über denselben mit. (ChN. **63**. 88—89. Newark, N. J.) BODLÄNDER.

Julius Löwe, *Zur Darstellung des Goldchlorürs.* Über die Temperatur, bei welcher $AuCl_3$ in AuCl übergeht, liegen sich widersprechende Angaben vor. Einige geben die Temperatur des schm. Sn, andere 150—200° u. THOMSEN 185° an. Wie KRÜSS gezeigt hat, enthält ein bei den angegebenen Temperaturen dargest. AuCl stets metallisches Au. Die Vermutung Vfs., dafs die Bild. des AuCl schon bei der Temperatur des sd. Wasserbades erfolge, bestätigte sich vollkommen. Erhitzte er ohne Unterbrechung eine reine $AuCl_3$-Lsg. in einer dünnen Porzellanschale auf dem Wasserbade, so bildete sich eine braune Ablagerung an der Wandung der Schale,

die sich vermehrte, während sich die fl. $AuCl_3$-Lsg. dunkler färbte. Es schieden sich auf der Oberfläche derbe, dunkelbraune Krystalle, wahrscheinlich von Auroaurichlorid, ab, u. der Inhalt der Schale trocknete zu einer dunklen, teils amorphen, teils kryst. M. ein, welche durch fortgesetztes tagelanges Erhitzen in lichtgelbes, pulverförmiges AuCl überging. — Vf. hofft, dafs die Umwandlung durch Erhitzen von $AuCl_3$ im Kochsalzbade bei 108—110° beschleunigt werde, ohne dafs eine Au-Abscheidung eintritt. (D. **279**. 167.) HEFELMANN.

C. Lüdeking, *Bleihydroxyd.* Kocht man Glätte mit konz. Kalilauge, so geht viel davon in Lsg., u. ein Teil scheidet sich beim Erkalten als PbO wieder aus; läfst man die erkaltete Lsg. dann an der Luft stehen, so wird durch die CO_2 die Kalilauge allmählich in Pottasche, verwandelt und das gelöste Blei scheidet sich als Bleihydroxyd, $\begin{array}{l}\mathrm{Pb{\diagup}OH}\\ \mathrm{\ \ \ {>}O}\\ \mathrm{Pb{\diagdown}OH}\end{array}$, in schönen, quadratischen Krystallen von hohem Glanze und starkem Brechungsvermögen aus. Die Krystalle bestehen aus Deuteroprisma und Pyramide und haben das Axenverhältnis 1 : 1 : 0,824. Dasselbe Hydroxyd ist von SCHAFFNER durch Fällung einer Lösung von Bleiacetat mit Kalilauge im geringen Überschusse erhalten worden. — Dafs das Bleihydroxyd auf ein Atom Blei nur eine Hydroxylgruppe enthält, erklärt der Vf. durch den schwächer basischen Charakter des Bleioxydes, während stärkere Basen die normale Anzahl Hydroxylgruppen enthalten. (AmCh. **13**. 120—21. Washington. University.) BODLÄNDER.

M. Carey Lea, *Über goldfarbiges, allotropisches Silber* I (vgl. **89**. II. 314. 315. 556. 740). Durch HCl wird das goldfarbige Silber zum Teil in Chlorsilber übergeführt, zum Teil aber in gewöhnliches graues Silber, welches kein Chlorid bildet. Ist die HCl konzentriert, so wird fast momentan das gesamte goldfarbige Silber in graues Silber ohne Bildung von AgCl verwandelt. Auch durch neutrale Chloride in den verdünntesten Lösungen, wird allotropisches in gewöhnliches Silber übergeführt. H_2SO_4 bewirkt dieselbe Verwandlung und l. dabei etwas von dem Silber auf; NH_3 verwandelt das goldfarbige Silber nicht, sondern l. kleine Mengen davon.

Durch mäfsige Wärme wird allotropisches Silber in gewöhnliches, graues verwandelt; es bildet sich aber, wenn die Temperatur zwischen 100 und 200° liegt, ein Zwischenzustand, eine neue Modifikation, welche von der goldfarbigen dadurch unterschieden ist, dafs sie hell goldgelbe Farbe hat, viel härter ist, mit Ferricyankalium u. Eisenchlorid keine Färbungen giebt u. durch Druck nicht in weifses Silber übergeführt wird, überhaupt nicht ihre Farbe verändert. Das goldfarbige Silber wird durch Druck sofort in weifses Silber verwandelt, ebenso durch Elektrizität; die Zwischenform tritt bei Einw. von Wärme und chemischen Agenzien auf neben dem gewöhnlichen Silber; bei der Einw. des Lichtes findet nur die Bildung der Zwischenform statt, nicht die des weifsen Silbers. — Das goldfarbige, allotropische Silber giebt mit allen Fll. Färbungen, welche Sauerstoff, Schwefel oder Chlor in disponibler Form enthalten; die Färbungen sind durch Interferenzerscheinungen verursacht infolge Bildung einer dünnen Haut auf dem Silber. (PMg. **31**. 238—50. Philadelphia. 24/1.) BODLÄNDER.

Fred. C. Weld, *Über den Schmelzpunkt einiger Legierungen.* Der Vf. bestimmte E. von Legierungen, die auf 100 Atome Blei enthielten:

Atome Zinn	3,28	11,24	15,13	17,19	19,47	38,18	57,28	85,12
E. . . .	218—219°	201,5°	194°	193°	188—190°	180°	180°	209°

Der gefundene E. stimmt bei den ersten drei Legierungen sehr genau mit den nach den Angaben von HEYCOCK u. NEVILLE (**89**. I. 666; **89**. II. 1042; **90**. I. 894) berechneten, wonach ein Atom Zinn E. des Bleies um 2,22° herabdrückt. Die zinn-

reicheren Legierungen zeigen sehr starke Abweichungen von den berechneten Werten. (Offenbar ist in diesen Fällen nicht das Lösungsmittel, das Blei, erstarrt, sondern Legierungen desselben mit Zinn, bezw. in der letzten Legierung wahrscheinlich nur das Zinn. Ref.) Ferner wurde E. der folgenden Legierungen bestimmt:

Zinn Atome	Blei Atome	Quecksilber Atome	Zink Atome	Wismut Atome	E.
100	57,28	12,58	7,04	3,3	145—150°
100	57,28	8,41	—	2,24	166—167°
100	57,28	10,58	13,02	4,03	148°
100	57,28	12,82	5,63	2,66	145°

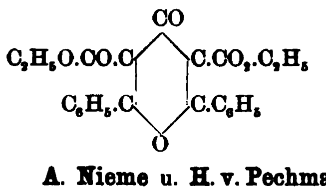
(AmCh. **13**. 121—23.) Bodländer.

Organische Chemie.

A. Ganswindt, *Über die Hydratationsstufen des Äthylalkohols und die Seide als Indikator.* O. N. Witt hatte als Beweisthatsache für seine Theorie des Färbeprozesses (**90**. II. 1039) angeführt, daſs Fuchsinseide, in absoluten A. gelegt, fast augenblicklich ihren gesamten Farbstoffgehalt an den A. abgiebt, u. daſs andererseits bloſser Wasserzusatz zu der alkoh. Fuchsinlsg. eine Rückkehr des Farbstoffes zur Seide veranlaſst; die Stärke des A. bedingt es also lediglich, ob das Fuchsin sich dem A. oder der Seide zugesellt. — Vf. unterzog die Angaben Witt's einer Nachprüfung u. fand dieselben bestätigt. Beim vorsichtigen Zusatze von kleinen Mengen W. zur alkoh. Fuchsinlsg. trat schlieſslich ein Moment ein, bei dem die Fl. sich mit einem Male vollständig entfärbte, ein Beweis dafür, daſs die Wanderung des Farbstoffes in die Seidenfaser erst dann erfolgt, wenn eine bestimmte Hydratationsstufe des A. gerade erreicht ist. Die Erklärung des Vorganges giebt Vf. wie folgt. Das in absolutem A. gel. Fuchsin bildet ein Fuchsinalkoholat, das zum Fibroin der Seidenfaser keine Verwandtschaft besitzt. Umgekehrt ist das Fuchsin in wss. Lsg. als Fuchsinhydrat enthalten, das in der Fuchsinseide chemisch gebunden wird. Wirkt nun absoluter A. auf Fuchsinseide, so entzieht derselbe zunächst dem Fibroinfuchsinhydrat das Hydratationswasser, welches das Bindeglied für die Verb. von Fuchsin mit Fibroin darstellt. Das wasserfreie Fuchsin l. sich in A. u. die Seide erscheint ungefärbt. Vf. will den Vorgang, den er nur qualitativ verfolgt hat, an der Hand der Maſsanalyse weiter studieren. — Im Anschlusse an obige Verss. empfiehlt Verf. Spinnfasern als Reagens oder als Substrat für scharfe Farbenrkk. Seide ist z. B. im obigen Falle ein Indikator, der die bei der Maſsanalyse üblichen Indikatoren an Schärfe bei weitem übertrifft. (PCH. **32**. 119—21.) Hefelmann.

M. Dünschmann und **H. v. Pechmann**, *Untersuchungen über die Spaltungsprodukte von α-Oxysäuren.* Zweite Abhandlung. *Über alkylsubstituierte Acetoncarbonsäuren.* Der neutrale Acetondicarbonsäureäther, $C_2H_5O.CO.CH_2.CO.CH_2.COOC_2H_5$, vermag ebenso wie der Acetessigäther Wasserstoff gegen Metalle u. Kohlenwasserstoffradikale auszutauschen u. bietet hierbei Platz für zwei Metallatome u. vier Alkyle. Von Metallverbb., welche denen des Acetessigäthers analog zusammengesetzt sind, wurden von Vff. dargestellt: 1. *Kaliumacetondicarbonsäureäther*, $C_2H_5OCO.CHK.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$ (Nädelchen aus verd. h. A., l. in W. mit alkal. Rk.), aus 1 Mol. Äther u. 1 Mol. KOH in alkoh. Lsg. 2. *Dikaliumacetondicarbonsäureäther*, $C_2H_5O.CO.CHK.CO.CHK.CO_2C_2H_5$ (glänzende Krystallschuppen, wss. Lsg. stark alkalisch), erhalten aus 1 Mol. Ä. u. 2 Mol. KOH, auch bei Anwendung eines Überschusses von KOH. 3. *Kupferacetondicarbonsäureäther*, $Cu(C_9H_{13}O_5)_2$ (F. 142—143°, grüne Kryställchen, unl. in W., l. in h. A., h. Bzl.; ll. in Chlf.), erhalten durch Schütteln des Äthers mit Kupferacetatlsg.; die Zus. entspricht der Monokaliumverb.

— Im Acetondicarbonsäureäther können nach dem für die Darst. der substituierten Acetessigäther üblichen Verfahren vier Methylenwasserstoffatome successive durch Alkyle substituiert werden, u. zwar entstehen von den beiden möglichen Disubstitutionsprodd. nur die symmetrisch konstituierten. Letztere und die tetraalkylierten Derivate liefern krystallisierende Säuren von der Beständigkeit der Acetondicarbonsäure selbst. Von Alkylsubstitutionsprodukten wurden dargestellt: 1. *Äthylacetondicarbonsäureäther*, $C_2H_5O.CO.CH(C_2H_5).CO.CH_2.CO_2C_2H_5$ (K. 207° bei 120—130 mm, farbl. Öl von schwach süfslichem Geruch; Fe_2Cl_6 färbt die alkoh. Lsg. rot), aus Acetondicarbonsäureäther, Natriumäthylat u. Jodäthyl. 2. *αα'-Diäthylacetondicarbonsäureäther*, $C_2H_5OCO.CH(C_2H_5).CO.CH(C_2H_5).CO_2C_2H_5$ (K. 216° bei 130 mm, farbl. Öl), erhalten aus der monäthylierten Verb. durch nochmaliges Kochen mit Natriumäthylat u. Jodäthyl; die symmetrische Struktur ergiebt sich aus derjenigen des dimethylierten u. dibenzylierten Ä. (s. u.); wird durch alkoh. Kali bei gew. Temp. zu *αα'-Diäthylacetondicarbonsäure*, $C_9H_{14}O_5$ (F. 112°, weifse Nadeln, ll. in W., A., Ä.), bezw. zu deren Kaliumsalz verseift. 3. *Triäthylacetondicarbonsäureäther*, $C_{15}H_{26}O_5$ (K. 223—224° bei 130 mm, Fl.). 4. *Tetraäthylacetondicarbonsäureäther*, $C_2H_5O.CO.C(C_2H_5)_2.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2C_2H_5$ (K. 231—232° bei 130 mm, farbl. Öl), wird zu *Tetraäthylacetondicarbonsäure*, $C_{13}H_{22}O_5$ (F. 70°, Nädelchen aus Ä.), verseift. 5. *Methylacetondicarbonsäureäther* (K. ca. 195—200° bei 120—130 mm, Öl, violette Rk. der alkoh. Lsg. mit Fe_2Cl_6). 6. *αα'-Dimethylacetondicarbonsäureäther*, $C_2H_5OCO.CH(CH_3).CO.CH(CH_3).CO_2C_2H_5$ (K. 255—266°, resp. 199—200° bei 130 mm, farbl. Öl, mit Fe_2Cl_6 violette Rk. der alkoh. Lsg.), liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure unter CO_2-Entw. Diäthylketon, $C_5H_{10}O$ (K. 101°), wodurch die symmetrische Verteilung der Methylgruppen auf beide Methylengruppen bewiesen ist. 7. *αα'-Dibenzylacetondicarbonsäureäther*, $C_{23}H_{26}O_5$ (F. 92°, Nädelchen aus h. verd. A.; mit Fe_2Cl_6 keine Farbenrk.), erhalten mittels Benzylchlorid und Natriumalkoholat, wird zu *α-α'-Dibenzylacetondicarbonsäure*, $C_{19}H_{18}O_5$ (F. 115—116°, weifse Nadeln aus Chlf.-Ä.), verseift. 8. Aus dem rohen Tetrabenzyläther (gelbes, nicht ohne Zers. destillierbares Öl) die *Tetrabenzylacetondicarbonsäure*, $C_{33}H_{30}O_5$ (F. 95°, Tafeln aus verd. A.), durch Verseifung. — Der Dibenzylacetondicarbonsäureäther liefert beim Kochen mit Säuren oder Alkalien *s-Dibenzylaceton*, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$ (K. 280—285° bei 130 mm, fast farbl. Öl), dessen symmetrische Struktur durch Identifizierung mit dem aus Hydrozimmtsäure erhaltenen Dibenzylaceton [*Acetoxim*, $C_{17}H_{19}NO$ (F. 92°, weifse Nadeln, ll. in A., Ä., Chlf.)], festgestellt wurde, womit auch die Symmetrie des Äthers selbst bewiesen ist. — Durch Einführung zweier Säurereste in den Acetondicarbonsäureäther entstehen Pyronderivate: *Diphenylpyrondicarbonsäureäther:*



(F. 140,5°, Blättchen, unl. in W., ll. in A. etc.), durch zweimalige Einw. von je 1 Atom Na u. je 1 Mol. Benzoylchlorid auf den Äther. (A. **261**. 173—90. 29/12. [23/10.] 90. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch. WACHTER.

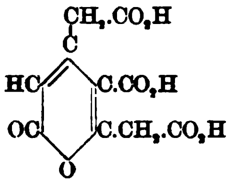
A. Nieme u. **H. v. Pechmann**, *Untersuchungen über die Spaltungsprodukte von α-Oxysäuren.* 3. Abhandlung: *Die Citracumalsäure, ein Kondensationsprodukt der Acetondicarbonsäure.* Läfst man Acetondicarbonsäure, resp. deren Lsg., wie man sie aus Citronensäure erhält, mit konz. Schwefelsäure 2—3 Wochen stehen, so entsteht unter Austritt von W. nach der Gleichung:

$$2C_5H_6O_5 = C_{10}H_8O_8 + 2H_2O$$

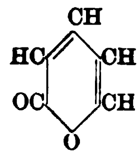
die *Citracumalsäure* (I), $C_{10}H_8O_8$ (Bräunung bei 150°, ohne scharfen F. 185° unter Gasentwickelung, weifses Krystallpulver, ll. in h. W. u. h. A.; wl. in A. u. Eg.). Letztere ist die Tricarbonsäure eines doppelt methylierten Atomkomplexes, *Cumalon*

(II) genannt, resp., da aus ihr durch Abspaltung von 2 Mol. CO_2 die *Isodehydracetsäure* (III) entsteht, eine dicarboxylierte Isodehydracetsäure.

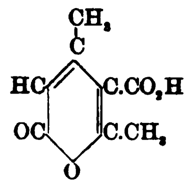
I



II

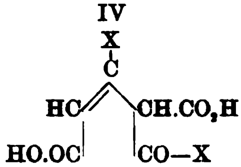


III

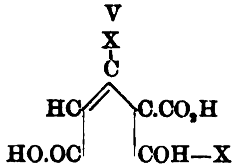


Die Bildung der Citracumalsäure aus Acetondicarbonsäure scheint analog der der Isodehydracetsäure aus Acetessigsäure stattzufinden, und führen diese u. weitere analoge Umwandlungen zu dem Satze: „β-Ketonsäuren werden durch konz. Schwefelsäure zu Carbonsäuren des Cumalons kondensiert. Der Prozeſs verläuft hierbei vermutlich in zwei Phasen. In der ersten Phase vereinigen sich 2 Mol. der β-Ketonsäure unter Abspaltung von W. zu einer Ketonsäure (IV), welche in der zweiten Phase in die tautomere δ-Oxysäure (V) übergeht, welche dann in W. u. δ-Lakton (VI) zerfällt.

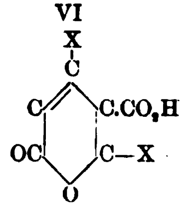
IV



V

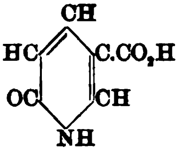


VI

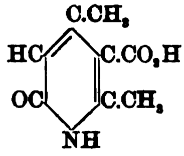


Setzt man statt X = H, CH_3, CH_2CO_2H für Formylessigsäure, Acetessigsäure u. Acetondicarbonsäure ein, so erhält man die Formeln ihrer Kondensationsprodukte Cumalinsäure, Isodehydracetsäure u. Citracumalsäure. Bei Einw. von Ammoniak werden Cumalinsäure u. Citracumalsäure leicht in ein Pyridinderivat übergeführt, während dieses bei Isodehydracetsäure (Anwendung des ursprüngl. Kondensationsprod. des Acetessigesters) nur schwierig der Fall ist. Aus Cumalinsäure wurde so *Oxynikotinsäure* (VII) aus Isodehydracetsäure *Lutidoncarbonsäure, (4.6-Pseudolutidostyril-5-carbonsäure)* (VIII) (F. 256—258° unter Spaltung in CO_2 u. Pseudolutidostyril C_7H_9NO), aus Citracumalsäure *Lutidondicarbonsäure (4.6-Pseudolutidostyril-4.5-dicarbonsäure)* (IX) (F. 200—201°, unter CO_2-Entwickelung, Nadeln aus h. W., sehr wl. in k. W., A., Ä., zweibasisch) erhalten:

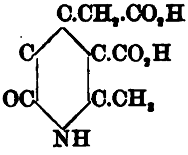
VII



VIII



IX



Hinsichtlich der Pyridinbildung ergiebt sich das Gesetz: „δ-Laktone, welche durch Wasseraufnahme in δ-Oxysäuren mit beweglichem Hydroxylwasserstoff übergehen, werden durch Ammoniak in Pyridinderivate verwandelt.“ Hierbei wird angenommen, daſs durch das Ammoniak zunächst der Laktonring gesprengt und eine δ-Oyxsäure gebildet wird. Letztere lagert sich in die tautomere δ-Ketosäure um, addiert Ammoniak u. geht dann durch Wasseraustritt u. erneute Ringschlieſsung in

das Pyridinderivat über. (A. **261**. 190—208. 29/12. [23/10.] 90. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WACHTER.

P. T. Cleve, *Die Bildung einer explosiven Substanz aus Äther*. Bei Dest. von 250 ccm eines käuflichen Ä. blieben 0,75 g eines zähflüssigen Rückstandes; als derselbe mit etwas W. vermischt und mittels eines gerundeten Glasstabes umgerührt wurde, trat plötzlich eine überaus heftige Explosion auf, die der Vf. der von Chlorstickstoff oder von Knallquecksilber vergleicht. Die Glasscheiben, die durch die Explosion herumgeworfen wurden, durchbohrten die Fensterscheiben wie Pistolenkugeln. Die explosive Substanz war wahrscheinlich Äthylsuperoxyd, da sie die Chromsäurerk. gab, Jodkalium zersetzte und aus Silberoxyd Sauerstoff entwickelte. (LChS. [5/2.*]; ChN. **63**. 101.) BODLÄNDER.

J. Meunier, *Verbindungen des Mannits u. Sorbits mit den Aldehyden*. (An. [6.] **22**. 412—32. — C. **89**. I. 248. 369; **90**. I. 798.) ARENDT.

D. Vladesco, *Einwirkung von Chlor auf Methyläthylketon*. Die direkte Einw. des Chlors auf nicht aromatische Ketone ist bisher vollständig nur an dem ersten Gliede der Reihe dem Dimethylketon studiert worden. Auf den Rat von FRIEDEL hat Vf. das Methyläthylketon einer ähnlichen Unters. unterworfen. Als wesentliche Prodd. der Chlorierung wurden zwei Verbb. gewonnen, ein monochloriertes u. ein dichloriertes Methyläthylketon, deren empirische Formeln C_4H_7ClO u. $C_4H_6Cl_2O$ waren. Das *Monochlormethyläthylketon* ist eine farblose, ätherartige Fl., mit Ausnahme von W. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ll., K. 115°, D°. 1,032, DD. 3,8 (ber. 3,7). Das Keton verbindet sich mit Na-Disulfit zu krystallinischen Verbb. u. wird durch nascierenden H in Methyläthylketon zurückverwandelt. Das *Dichlormethyläthylketon* ist eine farblose Fl., die lebhaft die Augen u. die Nasenschleimhäute angreift, K. 165°, D°. 1,096, DD. 4,8, Löslichkeitsverhältnisse wie bei der Monochlorverb., durch nascierenden H ebenfalls in Methyläthylketon zurückführbar. Beide Verbb. können unter verschiedenen isomeren Formen existieren, u. zwar sind für die erste denkbar: $CH_2Cl—CO—CH_2.CH_3$ oder $CH_3CO—CHCl.CH_3$ oder $CH_3—CO—CH_2.CH_2Cl$. Um zwischen diesen Formeln zu entscheiden, wurden verschiedene Verss. angestellt, die zum Teil allerdings resultatlos verliefen. Bestimmte Resultate wurden indes erhalten durch die Ersetzung des Chlors durch ein Hydroxyl mittels Einw. von alkoh. Natronlsg. Das Hauptprod. derselben ist eine bei 145° sd. Fl., welche die prozentische Zus. eines vom Methyläthylketon abstammenden Ketonalkohols, $C_4H_8O_2$, besitzt. Dieselbe ist in W. ll., reduziert FEHLING'sche Fl. in der Kälte u. ammoniakalische Silberlsg. in der Wärme u. bildet mit Phenylhydrazin eine krystallinische, gelbe, in Ä. unl., in Bzl. l. Verb. vom Aussehen eines Osazons. Thatsächlich liegt ihr F. (240°) dem des Diacetylosazons (242°) sehr nahe, u. alle Eigenschaften sind dieselben wie die des Dimethylketols, welches PECHMANN u. DAHL (**90**. II. 380) durch Reduktion des Diacetyls erhalten haben.

Aus diesen Resultaten mufs man schliefsen, dafs dem Monochlormethyläthylketon die Formel $CH_3.CO.CHCl.CH_3$ zukommt, weil es sich in den Ketonalkohol $CH_3.CHOH.CO.CH_3$, umwandeln läfst, welcher durch Reduktion des Diacetyls, $CH_3.CO.CO.CH_3$, dargestellt wurde. Um die Verb. von anderen möglichen Isomeren zu unterscheiden, kann man sie *Methyl-α-chloräthylketon* nennen. Zur Ermittelung der Konstitution des Dichlormethyläthylketons giebt das Verhalten gegen Phenylhydrazin einen Anhalt. Hiernach, wie nach dem Verhalten gegen Kali scheint die Dichlorverb. durch $CH_3.CO.CCl_2.CH_3$ ausgedrückt u. also als Methyl-α-dichloräthylketon bezeichnet werden zu müssen. Weitere Unterss. in derselben Richtung stellt Vf. in Aussicht. (BPar. [3.] **5**. 142—49. 5/2.) SACHSSE.

Orme Masson und **U. T. M. Wilsmore**, *Bildet Magnesium mit Kohlenwasserstoffradikalen Verbindungen?* Die Vff. beantworten diese Frage verneinend. Es ist nicht

gelungen, Magnesiumäthyl herzustellen aus Magnesium u. Äthyljodid, aus Magnesiumkupferpaaren u. Äthyljodid, aus einer Magnesiumnatriumlegierung u. Äthyljodid, aus Magnesium u. Zinkäthyl, aus Magnesium u. Quecksilberäthyl u. aus wasserfreiem Jodmagnesium u. Zinkäthyl. Die Vff. glauben, daſs vielleicht bei den früheren Beobachtungen von CAHOURS, HALLWACHS, SCHAFARIK u. WANKLYN eine Verwechselung der heftigen Reaktion die MgJ_2 mit W. giebt, mit der Verbrennung des erwarteten Magnesiumäthyls an der Luft vorlag, oder daſs durch Anwendung eines Magnesiums, welches zinkhaltig war, Zinkäthyl entstanden war, welches für Magnesiumäthyl angesehen wurde.

Nach der Vorlesung dieser Arbeit machte ARMSTRONG auf die den Vff. noch unbekannte Unters. von LOHR (**91.** I. 219) aufmerksam, der bei Ggw. von Äthylacetat aus Magnesium und Jodalkylen Magnesiummethyl und -äthyl als feste, nichtflüchtige Verbb. erhielt. (LChS. [5/2.*]; ChN. **63.** 101—2. Melbourne.) BODL.

C. Scheibler, *Berichtigung, die Löslichkeit des Zuckers in Alkohol-Wasser-Mischungen betreffend.* Vf. macht auf einen Irrtum aufmerksam, der sich in der seiner Abhandlung gleichen Titels (B. **5.** 343) beigegebenen Tafel eingeschlichen hat. (B. **24.** 434—35. 23/2.) SACHSSE.

F. W. Passmore, *Kohlehydrate der Manna von Eukalyptus Gunnii und des Eukalyptushonigs.* Die Manna bestand aus einer schmutzigweiſsen, halb krystallinischen Substanz, in Gestalt kleiner Knöllchen gemischt mit geringen Mengen fremder Substanzen. Nach den Unterss. des Vfs. ist der Zucker der Manna *Melitose* oder nach SCHEIBLER's Nomenklatur *Melitriose.* Dieselbe spaltet sich durch Fermente oder durch Einw. von verd. Säuren in drei Moleküle Zucker von der Formel $C_6H_{12}O_6$. Einer dieser Zucker ist als Galaktose, der zweite als Dextrose erkannt, während über den dritten noch Unsicherheit besteht, obwohl man ihn für Lävulose hält. Nachdem aber FISCHER in der l-Mannose u. l-Glykose zwei neue linksdrehende Zucker aufgefunden, war die Frage, welcher von diesen linksdrehenden Zuckern als drittes Spaltungsprod. der Melitriose auftritt, wieder offen. Vf. hat dieselbe durch Darstellung u. Unters. der Hydrazone u. Osazone zu l. gesucht. Da die Mannose sich von anderen Zuckern durch die Bildung eines weiſsen, unl. Phenylhydrazons unterscheidet, so muſste das Ausbleiben eines Nd. nach 24 Stdn. als Beweis für die Abwesenheit von Mannose angesehen werden. Nachdem die Zuckerlsg. einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt worden war, schieden sich die Osazone aus u. wurden durch Umkrystallisieren aus A. gereinigt. Die Osazone der optisch aktiven Zuckerarten sind selbst aktiv, drehen aber die Polarisationsebene im entgegengesetzten Sinne wie die Aldehydzucker, von denen sie abstammen. Aus d-Glykose wird ein l-Osazon u. aus l-Glykose ein d-Osazon erhalten. Wäre die Melitriose ein Kondensationsprod. gleicher Moleküle Galaktose, Dextrose u. l-Glykose, so würden die Osazone der Inversionsprodd. aus einer gleichen Mischung der Rechts- u. Linksmodifikationen bestehen u. deshalb inaktiv sein. Andererseits hat E. FISCHER gezeigt, daſs die linksdrehende Fruktose (Lävulose), $CH_2OH.CO.(CHOH)_3.CH_2OH$, das der rechtsdrehenden Glykose der Aldehydzucker entsprechende Glied der Ketonzucker ist, u. daſs beide dieselben optischen Modifikationen von Osazonen geben. Ist also gewöhnliche Lävulose der linksdrehende Bestandteil der Melitriose, so müssen die Osazone auch linksdrehend sein, ist aber dieser Bestandteil l-Glykose, so sind die Osazone optisch inaktiv. Der Versuch zeigte deutliche Linksdrehung, u. somit besteht der Zucker der Manna von Eukalyptus Gunnii aus Galaktose, Dextrose u. Lävulose.

Der sogen. Eukalyptushonig ist wesentlich ein Exsudat der Blätter u. Zweige u. wird von den Bienen neben dem Nektar der Blüten eingesammelt. Der Honig stellt einen dicken Sirup mit Anzeichen beginnender Krystallisation dar, besitzt einen schwach aromatischen Geruch u. einen unangenehmen scharfen Nachgeschmack. Er

dreht die Polarisationsebene nach links, fast so stark wie Invertzucker. Nach Anwendung hydrolysierender Mittel wird sein Verhalten weder gegen polarisiertes Licht, noch gegen FEHLING'sche Lsg. geändert. Die Unters. der Osazone lehrte, daſs der Honig, wie schon MAQUENNE (**89**. II. 494) gefunden hat, wesentlich aus Dextrose u. Lävulose besteht, daſs aber daneben auch allerdings sehr wenig Galaktose auftritt, die von MAQUENNE übersehen wurde. (PTr. 1891. 717:—20. 14/2.) SACHSSE.

Maquenne, *Pinit und rechtsdrehender Inosit.* (An. [6.] **22**. 264—80. Febr. — C. **90**. I. 112. 115. 425.) SACHSSE.

Istrati, *Neue Methode der Jodierung in der aromatischen Reihe.* Das Verfahren besteht darin, daſs man die Verb., welche man jodieren will, mit Jod u. Schwefelsäure in einem mit Rückfluſskühler versehenen Gefäſse kocht. Daſs die Schwefelsäure als Jodüberträger wirken kann, hat bereits NEUMANN (**87**. 476. 1247) mitgeteilt, es ist aber nicht nötig, wie NEUMANN gethan, in geschlossenen Röhren zu arbeiten. Man kann groſse Glasgefäſse benutzen u. deshalb groſse Mengen auf einmal in Arbeit nehmen u. das erforderliche Jod auf einmal zusetzen. Vorteilhafter ist es, die zu jodierende Substanz, z. B. Benzol, zuerst in der Schwefelsäure zu l. u. dann das Jod zuzusetzen. Die Temperatur, bei welcher die Rk. sich vollzieht, ändert sich. Anfangs ist sie bei Benzol 80°, in dem Maſse, wie dieses in die höheren Jodderivate übergeht, steigt die Temperatur u. wird schlieſslich 200°. Von 150° an ist es besser, den Rückfluſskühler zu entfernen, weil das bei der Rk. entstehende W., wenn es in den Ballon mit der h. Schwefelsäure zurückflieſst, dessen Zerspringen verursachen kann. Man ersetzt daher den Rückfluſskühler durch ein umgebogenes Glasrohr, aus welchem das verflüchtigte u. kondensierte W. abtropft. Die bei der Rk. stattfindenden Vorgänge verlaufen nach NEUMANN in drei Phasen:

(1) $C_6H_6 + J_2 = C_6H_5J + HJ$. (2) $2HJ + H_2SO_4 = J_2 + 2H_2O + SO_2$, wonach:

$$2C_6H_6 + J_2 + H_2SO_4 = 2C_6H_5J + 2H_2O + SO_2.$$

Dagegen glaubt Vf., den folgenden Gang der Rk. annehmen zu müssen:

(1) $$C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5{-}SO_2.OH + H_2O$$

(2) $$C_6H_5.SO_2.OH + J_2 = C_6H_4{<}^{SO_2.OH}_{J} + HJ$$

(3) $$HJ + C_6H_4{<}^{SO_2.OH}_{J} = SO_2 + H_2O + C_6H_4J_2.$$

(BPar. [3.] **5**. 158—62. 5/2.) SACHSSE.

Istrati u. Georgesco, *Einwirkung von Jod auf Calciumphenylsulfonat bei Gegenwart von Schwefelsäure.* 500 g des Phenylsulfonates, $(C_6H_5.SO_2.O)_2Ca$, wurden mit 50 g Jod u. 1500 cm H_2SO_4 gekocht. Als Prodd. wurden erhalten Jodbenzol, gemischt mit Benzol (gef. 57,96% J, ber. nach C_6H_5J 62,75%) u. ein bei 179—180° schm. Körper, den Vff. für ein Gemenge von Dijod- u. Tetrabenzol halten. (BPar. [3.] **5**. 162—65. 5/2.) SACHSSE.

Istrati u. Pétricou, *Einwirkung von Chlor auf Benzol bei Gegenwart von Schwefelsäure.* In ein Gemisch von 200 ccm Benzol u. 300 ccm konz. Schwefelsäure wurde Chlor eingeleitet, während auf ungefähr 80°, später noch höher, erhitzt wurde. Als Prod. wurde wesentlich das Tetrachlorbenzol, $C_6H_2Cl_4$ (1.2.4.5) erhalten, welches bei 137° schm. u. welches JUNGFLEISCH durch Chlorieren von Benzol bei Ggw. von Jod erhalten hat. Andere chlorierte Benzole bilden sich nur in geringerer Menge. Zur Erklärung der Rk. geben Vff. ganz ähnliche Gleichungen, wie sie ISTRATI für die Jodierung (s. vorst. Ref.) gegeben hat. (BPar. [3.] **5**. 165—68.) SACHSSE.

Istrati, *Monojodpentachlorbenzol.* Als Ausgangspunkt diente das Pentachlorbenzol, welches bei 74° schm. u. bei 272° sd. Die gewöhnlichen Angaben, F. 85 bis 86° u. K. 275—276° sind nach dem Vf. nicht richtig. Man wendet 100 g C_6HCl_5,

400 ccm H_2SO_4 u. 55 g Jod an. Die Rk. vollzieht sich sehr rasch, denn sie ist nach 24 stünd. Kochen zum grofsen Teile beendigt. Das gereinigte Prod. bildet farblose, seideglänzende Nadeln, welche bei 207,5—208° schm. Die Zus. ist C_6Cl_5J. (BPar. [3.] **5.** 169—70. 5/2.) SACHSSE.

G. **Errera**, *Einwirkung von Chromylchlorid auf Cymol.* Das Chromylchlorid wurde nach der Vorschrift von ETARD durch Einw. der theoretischen Menge rauchender Schwefelsäure auf ein Gemisch von Chlornatrium und Dichromat dargestellt:

$$K_2Cr_2O_7 + 4NaCl + 3H_2S_2O_7 = 2KHSO_4 + 4NaHSO_4 + 2CrO_2Cl_2.$$

Vf. liefs das Chromylchlorid auf Cymol aus Campher in der von RICHTER und SCHÜCHNER (B. **17.** 1931) angegebenen Weise einwirken. Das Prod. wird zuletzt in die Natriumdisulfitverb. übergeführt u. diese mit Na-Carbonat zers. Die so erhaltene Fl. sd. bei 233—234° und entspricht in ihren Eigenschaften der von RICHTER und SCHÜCHNER erhaltenen Verb., ist aber nicht, wie diese annahmen, ein p-Methylhydrozimmtaldehyd, sondern nach MILLER und ROHDE (**90.** I. 967) ein p-Methylhydratropaaldehyd. Zu demselben Resultate gelangte Vf. auf einem anderen Wege, indem er zunächst das Aldoxim, $CH_3-C_6H_4-CH<^{CH_3}_{CH:NOH}$, darstellte, eine farblose, in W. unl. Fl., und dieses durch Essigsäureanhydrid in das *p-Methylhydratropanitril*, $CH_3-C_6H_4-CH<^{CH_3}_{CN}$, verwandelte. Dasselbe ist ebenfalls eine farblose Fl. von ziemlich angenehmem Geruche, unl. in W. und leichter als dieses von dem K. 246,5—247,5°. Erhitzt man die Verb. in wss. Lsg. mit Kali, so erhält man die *p-Methylhydratropasäure*, $CH_3-C_6H_4-CH<^{CH_3}_{COOH}$, welche die von MILLER und ROHDE angegebenen Eigenschaften hat, bei 40—41° schm., bei 280° sd. und ein sll. Ba-Salz liefert.

Vf. hoffte einen direkten Beweis für die Existenz eines tertiären Kohlenstoffatomes in der p-Methylhydratropasäure mittels Hydroxylierung geben zu können, um so mehr als LADENBURG im analogen Falle die Hydratropasäure, $C_6H_5.CH<^{CH_3}_{COOH}$, in Atrolaktinsäure, $C_6H_5.COH<^{CH_3}_{COOH}$, umwandeln konnte. Der Versuch hat indes diese Voraussicht nicht bestätigt, da durch Oxydation der p-Methylhydratropasäure in alkalischer Lösung durch Permanganat immer eine zweibasische Säure, COOH—$C_6H_4-CH<^{CH_3}_{COOH}$, entsteht, welche Vf. *α-Methylhomoterephtalsäure* nennt, neben etwas Terephtalsäure. Diese Säure ist in h. W. hinreichend, in k. W. swl. und krystallisiert in silberglänzenden Krystallblättchen, welche bei 222—223° schm. In Methylalkohol gelöst, entsteht mit HCl leicht der Methyläther, eine in W. unl. Fl. von angenehmem Geruche. Um das Amid darzustellen, erwärmt man die Säure zuerst mit der theoretischen Menge Phosphorchlorid, und fällt dann das Chlorid mit W. als schwere klebrige Fl. Dieselbe wird mit Ä. ausgezogen und in die sorgfältig getrocknete und von W. befreite Lsg. Ammoniak eingeleitet, wobei sich das Amid als voluminöse, weifse Masse abscheidet. Die Zusammens. entspricht der Formel $CONH_2-C_6H_4-CH<^{CH_3}_{CONH_2}$, F. 227—229°, unl. in Ä., Bzl. und PAe., wl. in A. und k. W., leichter l. in sd. W. Aufser der α-Methylhomoterephtalsäure und der Terephtalsäure findet sich unter den Oxydationsprodd. der p-Methylhydratropasäure eine wenig l. Substanz, deren geringe Menge indes nicht entscheiden liefs, ob es sich um unreine α-Methylhomoterephtalsäure oder um eine hydroxylierte Säure, $CH_3-C_6H_4-COH<^{CH_3}_{COOH}$ oder $COOH-C_6H_4-COH<^{CH_3}_{COOH}$, handelt.

Durch Reduktion des p-Methylhydratropaldehydes mit Na-Amalgam entsteht der *p-Methylhydratropaalkohol* oder das *Methyl-p-tolylcarbincarbinol*, $CH_3-C_6H_4-CH<^{CH_3}_{CH_2OH}$, eine bei 239° siedende Flüssigkeit. Beim Erhitzen derselben mit gesättigter HCl entsteht das *Chlorid* des *Methyl-p-tolylcarbincarbinyls*, $CH_3-C_6H_4-CH<^{CH_3}_{CH_2Cl}$, welches bei 228° unter teilweiser Zers. und Entwickelung von HCl sd. Aus dem Chlorid entsteht weiter das *Acetat* des *Methyl-p-tolylcarbincarbinyls*, $CH_3-C_6H_4-CH<^{CH_3}_{CH_2.O.C_2H_3O}$, wenn man ersteres in Essigsäure gel. längere Zeit mit der berechneten Menge von Silberacetat kocht, farblose Fl., welche bei 242—244° sd. Kocht man das Chlorid des Methyl-p-tolylcarbincarbinyls mit alkoh. Kalilauge, so bildet sich der ungesättigte KW-stoff, $CH_3-C_6H_4-C<^{CH_3}_{CH_2}$, welchen Vf. *β-p-Tolylpropylen* nennt, um anzudeuten, dafs er von dem Propylen $CH_2:CH.CH_3$ durch Substitution des p-Tolyls $CH_3.C_6H_4$ für ein Atom Wasserstoff in der β-Stellung abstammt. Der neue KW-stoff ist eine farblose, bei 198—200° sd. Fl., leichter als W. und in diesem unl., von aromatischem, aber nicht stechendem Geruche, wie das isomere α-p-Tolylpropylen, $CH_3-C_6H_4-CH:CH.CH_3$, welches Vf. in einer früheren Mitteilung beschrieben.

Als zweites Prod. der Einw. von Chromylchlorid auf Cymol wird eine nicht mit Na-Disulfit verbindbare Fl. erhalten, welche Vf. für eins von den beiden isomeren Ketonen, $CH_3-C_6H_4-CH_2.CO.CH_3$ oder $CH_3-C_6H_4-CO.CH_2.CH_3$, zu halten geneigt war. Da aber keins derselben in seinen Eigenschaften der fraglichen zwischen 222—226° sd. Verb. entspricht (vgl. das folg. Ref.), so mufs letztere das *p-Tolylmethylketon*, $CH_3-C_6H_4-CO.CH_3$, sein, womit auch die gefundene Zus. viel besser übereinstimmt. Die Identität zwischen diesem aus Cymol und Chromylchlorid erhaltenen Keton u. dem synthetisch dargestellten p-Tolylmethylketon wird auch, wie Vf. zeigt, durch die Übereinstimmung der Derivate nachgewiesen. Das p-Tolylmethylketon giebt mit konz. Salpetersäure das *m-Nitro-p-tolylmethylketon*, $C_6H_3-CO.CH_3(1)-NO_2(3)-CH_3(4)$, in langen gelben Nadeln, welche bei 61° schm., und dieses liefert mit Phenylhydrazin die Verb. $C_6H_3-CH_3-NO_2-C<^{CH_3}_{N.NH.C_6H_5}$. Um die Struktur des Nitroketons festzustellen, wurde dasselbe mit Salpetersäure oxydiert, wobei m-Nitro-p-toluylsäure, $C_6H_3.COOH(1).NO_2(3).CH_3(4)$, erhalten wurde. (Gz. **21**. 76—94. 15/1. Turin. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

G. Errera, *Einige Ketone.* Im Anschlufs an die vorstehende Arbeit hat Vf. noch einige andere hierher gehörige Ketone dargestellt. Das *p-Tolyläthylketon*, $CH_3-C_6H_4-CO.C_2H_5$, wurde durch trockene Dest. eines Gemisches der Ba-Salze der p-Toluylsäure und Propionsäure erhalten. Das Keton stellt eine kaum gelbliche Fl. dar, welche bei 237—239° sd., unl. in W., unfähig sich mit Disulfit zu verbinden. Mit Phenylhydrazin entsteht ein flüssiges Kondensationprod. und mit Hydroxylamin die Verb. $CH_3-C_6H_4-C<^{C_2H_5}_{NOH}$. Letztere bildet grofse farblose Krystallblättchen, welche bei 86—87° schm. Mit Salpetersäure, D. 1,38, oxydiert sich das p-Tolyläthylketon lebhaft, unter den Prodd. findet man *Dinitroäthan* (als K-Salz dargest.) u. *m-Nitro-p-toluylsäure*, F. 187°. Wendet man stärkere Salpetersäure, D. 1,51, an, so entsteht das *m-Nitro-p-tolyläthylketon*, $C_6H_3.CO.C_2H_5(1).NO_2(3).CH_3(4)$, welches bei 50—51° schm. Bei Oxydation des Nitroketons mit verd. Salpetersäure findet sich als einziges Oxydationsprod. die m-Nitro-p-toluylsäure, F. 187°, mit Phenylhydrazin tritt Kondensation ein, wobei die Verb. $C_6H_3.CH_3(4).NO_2(3)C<^{C_2H_5}_{N.NH.C_6H_5}(1)$ sich bildet. F. 147—149°.

Als Nebenprodukt bei der oben erwähnten Darstellung des p-Tolyläthylketons bildet sich das *Di-p-tolylketon*, $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3$, welches mit Hydroxylamin in das Oxim I und mit Salpetersäure, D. 1,51, in das *Dinitrodi-p-tolylketon* II übergeht:

$$\text{I}\quad (1)C\begin{cases}C_6H_4.CH_3(4)\\ NOH\\ C_6H_4.CH_3(4)\end{cases},\qquad \text{II}\quad \begin{matrix}(4)CH_3\\(3)NO_2\end{matrix}>C_6H_3-\overset{(1)}{CO}-C_6H_3<\begin{matrix}CH_3(4)\\NO_2(3)\end{matrix}.$$

Das Oxim bildet farblose, bei 161—162° schm. Prismen. Die Dinitroverb. krystallisiert aus A. in gelben Nadeln, in h. A. zl., wl. in k. A.

Um das *p-Xylylmethylketon*, $(1)CH_3-C_6H_4-CH_2COCH_3(4)$, darzustellen, mufste die Homo-p-toluylsäure, $CH_3.C_6H_4.CH_2.COOH$, dargestellt werden. Zu diesem Zwecke wurde das synthetische p-Xylol dargestellt (durch Einw. von Na auf ein Gemenge von p-Dibrombenzol u. Jodmethyl), dieses in der Seitenkette bromiert, so dafs $C_6H_4.CH_3.CH_2Br$ entstand, letztere Verb. in die Cyanverb. u. diese endlich in $C_6H_4.CH_3.CH_2.COOH$ übergeführt. Das Ba-Salz der Homo-p-toluylsäure wurde dann mit Ba-Acetat gemischt und trocken destilliert. Aus dem Destillationsprod. wurde aus der zwischen 220 u. 250° übergehenden Portion mittels Disulfit das gesuchte p-Xylylmethylketon isoliert. Dasselbe ist eine farblose Fl. von aromatischem Geruche, welche bei 232—233° sd. Es giebt mit Phenylhydrazin ein öliges Kondensationsprod., mit Hydroxylamin grofse Krystalle, welche bei 90—91° schm. u. die Zus. $CH_3-C_6H_4-CH_2.C<\begin{matrix}CH_3\\NOH\end{matrix}$ haben. Durch Nitrierung des Ketons mit Salpetersäure, D. 1,51, entsteht das flüssige *m-Nitro-p-Xylylmethylketon*. Dasselbe wurde nicht vollständig gereinigt, sondern mit Phenylhydrazin in $C_6H_3.CH_3(4).NO_2(3)CH_2.C<\begin{matrix}CH_3\\N.NHC_6H_5(1)\end{matrix}$ übergeführt. Diese Verb. krystallisiert in schönen roten Nadeln, welche bei 212—213° schm.

Als Nebenprodukt bildet sich bei der Darstellung des p-Xylylmethylketons das *Di-p-xylylketon* (I), welches farblos ist u. bei 54° schm. Je nachdem es sich schneller oder langsamer aus seinen Lsgg. abscheidet, bildet es kleinere oder gröfsere Krystalle. Mit Hydroxylamin erhält man daraus die bei 106° schm. Verb. (II).

$$\text{I}\quad C_6H_4<\begin{matrix}CH_3(1)\\CH_2(4).CO.CH_2(4)\end{matrix}\begin{matrix}CH_3(1)\\ \end{matrix}>C_6H_4\qquad \text{I}\quad C\begin{cases}CH_2.C_6H_4.CH_3\\NOH\\CH_2.C_6H_4.CH_3\end{cases}.$$

(Gz. **21.** 94—103. 15/1. Turin. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

G. Errera, *Substitution der Halogene in den aromatischen Kohlenwasserstoffen.* In dem vorigen Jahre (**90.** II. 816) hat O. SRPEK eine Arbeit veröffentlicht, in welcher derselbe, ohne es zu wissen, eine Reihe von Verss. wiederholt hat, die der Vf. bereits vor drei Jahren anstellte u. beiläufig in seiner Arbeit über die Einw. von Salpetersäure u. Hitze auf die Äther (**87.** 1286) mitteilte. Obwohl die Resultate von SRPEK und dem Vf. im allgemeinen übereinstimmen, sind doch Verschiedenheiten vorhanden, welche Vf. zu einigen Bemerkungen Anlafs geben. Um den p-Brombenzyläthyläther darzustellen, hat Vf. gesucht, durch Bromieren des Benzylchlorids in der Kälte u. bei Ggw. von Jod oder durch Chlorierung des p-Bromtoluols zum p-Brombenzylchlorid zu gelangen. In einem wie dem anderen Falle wurde ein zwischen 50,5 bis 55° schm. Prod. erhalten, welches viel weniger Chlor u. viel mehr Brom enthielt, als dem Brombenzylchlorid zukommt, und welches Vf. für ein Gemenge von p-Brombenzylchlorid und Bromid hielt. Für diese Ansicht sprach nicht nur das Resultat der Analyse, sondern auch die Thatsache, dafs bei der Oxydation nur p-Brombenzoësäure, ohne wahrnehmbare Mengen von p-Chlorbenzoësäure entstand, weil hiernach das Chlor

sich nicht im Kerne befinden konnte. SRPEK hat ebenfalls Benzylchlorid in der Kälte und bei Ggw. von Jod bromiert und p-Bromtoluol unter dem Einflusse direkten Sonnenlichtes chloriert und ist dabei zu einer Substanz gelangt, welche bei der Bestimmung des Gesamthalogengehaltes ähnliche Zahlen ergab, wie sie Vf. erhielt. Aus den weiteren Verss., welche SRPEK zur Bestimmung der in der Seitenkette enthaltenen Halogene anstellte, schließt derselbe aber, daß das Chlor im Kerne vorhanden sein müsse, u. daß sein Prod. wesentlich aus p-Brombenzylbromid bestehe mit einer im Kerne und in der Seitenkette chlorierten Verb., verunreinigt durch ein höher halogen substituiertes Toluol. Vf. zeigt nun, daß nach den von SRPEK angegebenen analytischen Resultaten das Vorhandensein von höher als dihalogen substituierten Verbb. ausgeschlossen ist. Er hat ferner in einem gut krystallisierten, bei 49° schm. Prod., welches er durch Bromieren von Benzylchlorid unter den angegebenen Umständen erhalten hatte, die Halogene total u. in der Seitenkette bestimmt. Da die Resultate bezüglich des Chlors in beiden Fällen fast genau übereinstimmen, so folgt daraus, daß keine im Kerne chlorierte Verb. vorhanden ist, womit auch übereinstimmt, daß bei Oxydation sowohl Vf. als SRPEK nur Brombenzoësäure, nicht auch Chlorbenzoësäure erhielten.

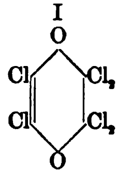
Zusammenfassend kann also Verfasser behaupten, daß in den festen Produkten, welche durch Bromieren des Chlorbenzyls erhielt, kein Chlor im Kerne vorhanden ist, und daß in den durch Chlorieren des p-Bromtoluols dargestellten Präparaten höchstens Spuren von im Kerne chlorierten Verbb. anwesend sein können. (Gz. **21**. 103 bis 110. 15/1. Turin. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

L. Edeleano, *Darstellung ungesättigter Säuren in der aromatischen Reihe.* Vf. hat vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit BUDISTEANO (**90**. I. 642) eine neue Methode angegeben, bei welcher 1 Mol. Säurechlorid mit 1 Mol. Aldehyd in Ggw. von 3 Mol. essigsaurem Natron erhitzt wird, und hat auf diese Weise die Zimtsäure dargestellt. Um sich von der allgemeinen Anwendbarkeit der Methode zu überzeugen, hat derselbe nunmehr statt des zur Synthese der Zimtsäure angewandten Acetylchlorids das Butyrylchlorid angewandt und dieses mit den entsprechenden Mengen Benzaldehyd und wasserfreiem Na-Acetat erhitzt. Als Prod. wurde dabei die bekannte *Phenylangelikasäure*, $C_6H_5.CH:C(C_2H_5).CO_2H$, erhalten. Daneben entsteht etwas Zimtsäure, umsomehr, je höher man die Temp. hält. Die Phenylangelikasäure sd. bei 280° und zers. sich dabei teilweise in CO_2 u. Phenylbutylen, $C_6H_5.CH:CH.CH_2CH_3$. Ersetzt man bei dieser Rk. das Benzaldehyd durch Zimtaldehyd, so erfolgt die Rk. noch leichter, und man erhält *Cinnamylangelikasäure*, $C_6H_5.CH:CH.CH:C(C_2H_5)CO_2H$. Gleichzeitig entsteht dabei eine reichliche Menge einer neutralen, gelblichen, bei 90° schm. Substanz, die man als Anhydrid der Cinnamylangelikasäure, $(C_{12}H_{13}CO)_2O$, ansehen kann, deren Entstehung sich überdies leicht aus der deshydratisierenden Wirkung des Na-Acetats erklären würde. Indes konnte Vf. daraus noch nicht die Cinnamylangelikasäure regenerieren, weshalb er mit seinem Urteile über die Natur der fraglichen Verb. noch zurückhält. (BPar. [3.] **5**. 170—73. 5/2.) SACHSSE.

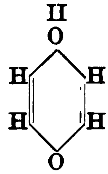
Th. Zincke, *Über die Einw. von Chlor auf Oxybenzoësäuren.* Analog der Bildung von Ketochloriden, Verbb. mit der Gruppe $CO—CCl_2$, bei Einw. von Chlor auf Phenole (**88**. 1382; **89**. I. 510. 675; II. 83. 363; **90**. I. 529. 799; II. 140. 432) war die Bildung gechlorter Ketocarbonsäuren aus den Oxycarbonsäuren des Benzols u. des Naphtalins zu erwarten. Das Studium der gechlorten Ketocarbonsäuren führte voraussichtlich zu Fettderivaten, Penten u. Indenderivaten, außerdem vielleicht zur Lsg. der Frage nach den inneren Bindungen des Benzols u. des Naphtalins. Bis jetzt erscheint es wahrscheinlich, daß verschiedene Formeln des Bzls. gleich gut zu den Beobachtungen stimmen, und kann demnach das Benzol als ein aus sechs einfach gebundenen Kohlenstoffatomen bestehender Ring angesehen werden, dessen sechs innere Bindungen

sich in einem labilen Zustande befinden, d. h. sich leicht lösen u. in verschiedener Weise ausgleichen können. In den Benzolderivaten könnten die Verhältnisse ebenso liegen, oder es könnten auch die im Bzl. als labil gedachten inneren Bindungen in den Derivaten eine bestimmte Lage annehmen. v. BAEYER kam durch seine Unterss. zu der Überzeugung, daſs das Verhalten des Bzls. teils der KEKULÉ'schen, teils der zentrischen Formel entspricht; CLAUS hält dagegen an der Diagonalformel fest, giebt derselben nach Vf. jetzt (**88.** 1028) aber eine wesentlich andere Deutung als früher. CLAUS sagt: „Die Diagonalformel schlieſst die KEKULÉ'sche ein; die sechs zentralen Valenzen sind in der zentralen Bindung so ausgeglichen, daſs sie unter Umständen auch als drei, zwischen je zwei o-ständigen Kohlenstoffatomen ausgeglichene Bindungen zur Geltung kommen können." Letztere Bindungen sind mit anderen Worten labil. Die Überführung des p-Tetrachlorchinons in die Verb. (I), welche durch Alkali unter Bildung von Dichlormaleïnsäure zers. wird, beweist, daſs das Chinon der Formel (II) entspricht, zu welcher man von der Hydrochinonformel von CLAUS nur gelangen kann, wenn man sich die zentralen Bindungen labil denkt.

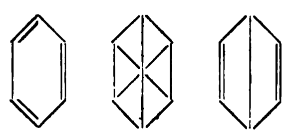
I



II

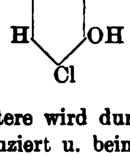


Die vom Vf. an seine Unters. geknüpften theoretischen Erwägungen beziehen sich auf die einfache Formel und auf folgende:

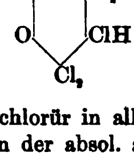


Hinsichtlich des Verlaufes der Additionsrkk. läſst sich folgendes annehmen: 1. Die Addition von Halogen findet bei Benzolderivaten oder diesen nahe stehenden Körpern nur an unmittelbar verbundenen Kohlenstoffatomen statt: bei Diagonalbindungen in der p-Stellung, bei Äthylenbindungen in der o-Stellung. Die in der m-Stellung befindlichen Kohlenstoffatome addieren kein Halogen. 3. Die Überführung von Phenolderivaten in Ketochloride, welche auf Addition von zwei Atomen Chlor u. Abspaltung von Chlorwasserstoff beruht, kann nur dann stattfinden, wenn OH u. Cl an direkt verbundenen Kohlenstoffatomen stehen. Die Diagonalbindungen können sich ebenso leicht lösen wie Äthylenbindungen. — Gegen Chlor verhalten sich die drei isomeren Monooxybenzoësäuren (essigsaure Lsg.) verschieden, indem die m- u. p-Säure in Ketosäuren übergeführt werden können, die o-Säure dagegen nicht. Bei Einw. von Chlor auf *m-Oxybenzoësäure* (essigsaure Lsg.) entstehen je nach der Dauer derselben a. s-Trichlor-m-oxybenzoësäure (III) mit 1 Mol. W. (F. 104—105°; wasserfrei F. 143—144°, farblose Blätter oder Nadeln aus h. Salzsäure, ll. in A., Ä.), liefert den Methyläther $C_8H_5Cl_3O_3$ (F. 90°, weiſse Nadeln oder Prismen, ll. in A., Ä., Bzl.), die Acetylverbindung $C_{19}H_7Cl_3O_4$ (F. 65°, meist glänzende Tafeln) u. wird beim Erhitzen mit Ätzkalk in s-Trichlorphenol (F. 67—68°, weiſse Nadeln) übergeführt, b. Hexachlor-m-ketotetrahydrobenzoësäure (IV oder V) (F. gegen 190° unter Gasentwickelung und starker Zers., meist farblose Tafeln aus Eg.), erhalten bei Einwirkungsdauer von 6—7 Tagen:

III

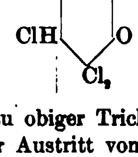


IV



oder

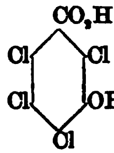
V



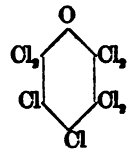
Letztere wird durch Zinnchlorür in alkoh. Lsg. glatt zu obiger Trichloroxysäure (III) reduziert u. beim Kochen der absol. alkoh. Lsg. unter Austritt von HClO und

HCl in Tetrachlor-m-oxybenzoësäure (VI) (F. 170—172°, weifse Nadeln oder Prismen aus h. Salzsäure) zersetzt. Durch Einw. von Chlor entsteht aus letzterer Säure nicht Hexachlorketosäure, $C_6Cl_6HOCO_2H$ (beide stehen daher nicht in genetischer Beziehung), sondern es resultiert das Ketochlorid C_6Cl_8O (VII oder VIII) (F. 105—106°, wasserhelle Prismen aus Eg.; identisch mit der von BENEDIKT u. SCHMIDT MCh. 4. 607 erhaltenen Verb.). Mit Kalk erhitzt, liefert die Tetrachlor-m-oxybenzoësäure Tetrachlorphenol (IX) (F. 67°, weifse Nadeln aus PAe.).

VI

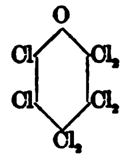


VII



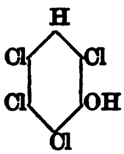
oder

VIII

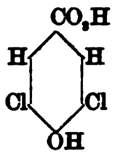


Chlor giebt mit p-Oxybenzoësäure ebenfalls zunächst ein Substitutionsprod., die m-m-Dichlor-p-oxybenzoësäure (X) (F. 259—260°, schon von LÖSSNER mittels $SbCl_5$ dargestellt), welche durch weitere Einw. des Halogens Pentachlor-p-ketotetrahydrobenzoësäure (XI) (F. 180—181°, weifse Krystalle, ll. in A. etc.) liefert. Letztere wird durch Red. wieder in die Dichlorverb. übergeführt.

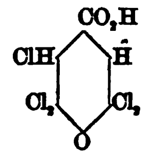
IX



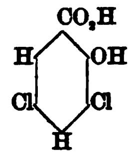
X



XI

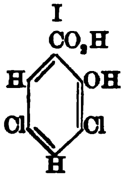


XII

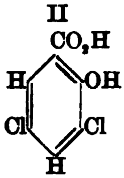


Aus der o-Oxybenzoësäure (Salicylsäure) ist ein höher gechlortes Derivat, eine gechlorte Ketosäure, nicht darstellbar, da die zuerst gebildete m-m-Dichlorsalicylsäure (XII) (F. 219°, nach LÖSSNER u. SMITH F. 214°) bei weiterer Einw. von Chlor sich zersetzt. Aus letzterer entsteht durch Erhitzen mit Kalk 1-2-4-Dichlorphenol. — Nimmt man für die Salicylsäure, resp. deren Dichlorderivate folgende Formeln an:

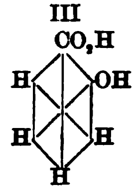
I



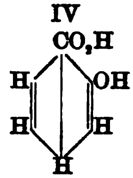
II



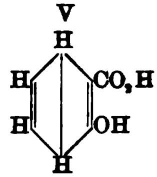
III



IV

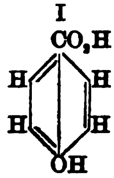


V

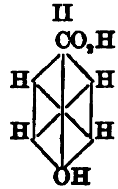


so lassen nur die Formeln II u. V die Entstehung einer Chlorketosäure als unwahrscheinlich erscheinen, weshalb Vf. die KEKULÉ'sche Theorie durch den Satz ergänzt: In den Orthoderivaten des Benzols befinden sich die Substituenten an doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen. (Gleiche Schlufsfolgerungen ergaben sich beim Brenzkatechin u. der Phtalsäure.) — Hinsichtlich der p-Oxybenzoësäure ergeben sich mit Berücksichtigung der inneren Bindungen die Formeln:

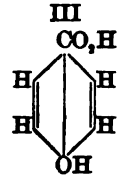
I



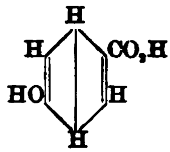
II



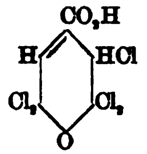
III



IV

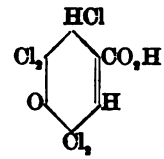


V



resp.

VI



von welchen II u. III die direkte Bildung von Ketoverbb. ausschliefsen, während I u. IV die Bildung einer identischen Pentachlorketohydrosäure V zulassen. Bei Ausschlufs der Annahme von Umlagerung der inneren Bindungen würde die Überführung der p-Oxybenzoësäure in eine Ketonsäure mit sechsgliedrigem Ring gegen die Formeln II u. III sprechen. (A. **261.** 208—54. 29/12. [22/10.] 90. Marburg. Chem. Univ.-Labor.) WACHTER.

A. Tschirch, *Bildung von Phlobaphenen.* Die Gerbstoffe kommen mit wenigen Ausnahmen im Zellsafte gelöst vor und oxydieren sich entweder direkt oder nach erfolgter Spaltung, wenn sie Glykoside sind, zu rotbraunen Phlobaphenen. Letztere werden von den Zellmembranen imbibiert, und diese erscheinen rotbraun. Zu den Phlobaphenen gehören Chinarot, Tormentillrot, Filixrot, Ratanhiarot, Illiciumrot, Nelkenrot, Zimtrot, Kinorot, Catechurot u. a. Die Phlobaphene sind nicht auf die Rinden beschränkt. Die Gerbstoffe der Eichen- und Rhusgallen, wie überhaupt alle oder doch die Mehrzahl der pathologischen Gerbstoffe oxydieren sich an der Luft gar nicht oder sehr langsam, es tritt also eine Phlobaphenbildung nicht ein. Der Gerbstoff des Rhizoms von Aspidium Filix Mas geht langsam in das Filixrot, der Gerbstoff der Chinarinden dagegen rasch in Chinarot über. Bei Cinchona succirubra hat Vf. den Übergang mit der Uhr in der Hand verfolgt. Schon nach 15 Sekunden beginnt die unmittelbar nach dem Loslösen farblose Rinde sich zu röten. Auch gegen Wärme sind die Gerbstoffe sehr verschieden empfindlich, einige sind auch in der Hitze beständig, andere zers. sich sehr rasch. Sehr empfindlich ist der Gerbstoff des Thees. Werden die Blätter des Thees nach dem Welken u. Rollen in den Fermentierungskasten gebracht, so werden sie infolge der Umwandlung des Gerbstoffes in Phlobaphene tief rotbraun, u. das fertige Prod. ist braunschwarz: Schwarzer Thee. Werden die Blätter jedoch unmittelbar nach dem Pflücken in heifsen Pfannen gebraten, so wird der Theegerbstoff durch die Hitze zerstört, und die Blätter bräunen sich beim Rollen u. Fermentieren nicht mehr, sondern bleiben dauernd grün: Grüner Thee. (SchwW. **29.** 62—64. 13/2. [22/1.*] Bern.) SACHSSE.

L. Edeleano, *Einwirkung von Schwefelchlorid auf Anilin.* Unter den Prodd. dieser Rk. hat SCHMIDT (B. **11.** 1168) kleine Mengen einer Base beobachtet, welche die Eigenschaften des von MERZ u. WEITH entdeckten Thioanilins besafs. Um die Rk. zu mäfsigen, bediente sich SCHMIDT als Verdünnungsmittel des Benzols. Bei dem Studium derselben Rk. beobachtete Vf., dafs die Produkte nicht allein nach der Temp., sondern auch nach dem Lösungsmittel verschieden sind. Als passend erschien es, die Temp. von 50° nicht zu überschreiten, Chlf. als Lösungsmittel und Chlorschwefel, Cl_2S_2, und Anilin in dem Verhältnis von 1 Mol. : 4 Mol. anzuwenden. Man l. 20 g Cl_2S_2 u. die entsprechende Menge von Anilin in je 500 ccm Chlf. und giefst die erste Lsg. tropfenweise in die zweite, wobei man dafür sorgt, dafs 50° nicht überschritten werden. Die Rk. beginnt augenblicklich, wobei die Fl. eine gelbe Farbe annimmt, während sich am Boden des Gefäfses ein reichlicher krystallinischer Absatz bildet, der aus Anilinchlorhydrat besteht. Die filtrierte u. eingedampfte Lsg. hinterläfst eine gelbliche M., welche sich teilweise mit Hinterlassung eines grünlichen Rückstandes in Salzsäure l. Aus der sauren Lsg. fällen Alkalien eine Base, die, aus sd. W. umkrystallisiert, farblose, bei 107° schm. Krystalle bildet. Die Analyse ergab

$S(C_6H_4.NH_2)_2$. In dem unl. grünen Rückstand liefs sich neben einer harzigen Substanz Schwefel nachweisen. Die Bildungsgleichung für die neue Verb. ist:

$$Cl_2S_2 + 4C_6H_5.NH_2 = 2C_6H_5.NH_2.HCl + S(C_6H_4.NH_2)_2 + S.$$

Wendet man statt des Chlf. als Lösungsmittel bei dieser Rk. Schwefelkohlenstoff an, so enthält der gleich anfangs entstehende Nd. neben dem Anilinchlorhydrat noch eine zweite in Wasser unl. Substanz, welche aus A. in glänzenden, bei 153° schm. Blättchen gewonnen wird. Dieser Körper ist *Diphenylsulfoharnstoff*, ohne jede Spur von Thioanilin. Die Bildungsgleichung ist hier:

$$Cl_2S_2 + 4C_6H_5.NH_2 + CS_2 = 2C_6H_5.NH_2.HCl + CS(C_6H_5NH)_2 + 3S.$$

(BPar. [3.] **5**. 173—75. 5/2.) SACHSSE.

W. Traube, *Über die Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe*. II. Vf. hat **90**. II. 143 die Entstehung von Sulfaminsäurederivaten beschrieben u. ergänzt seine Mitteilung durch Beschreibung des dibromphenylsulfaminsauren Ba, $(C_6H_3Br_2NHSO_3)_2Ba$, kl. in k., leichter l. in h. W., aus Br u. phenylsulfaminsaurem Ba, des *Sulfanilids*, $SO_2(NHC_6H_5)_2$, kl. in k. W., löslicher in h. W. u. A., Säuren spalten nicht. Die Verb. entsteht durch Anilin aus dem Reaktionsprod. von PCl_5 u. dem K-Salz der Phenylsulfaminsäure. Ferner wurden Salze von Methylphenyl- u. von β-Naphtylsulfaminsäure, sowie *Diamylsulfaminsäure*, $(C_5H_{11})_2NSO_3H$, F. 98°, kl. in k., l. in h. W. u. A., dargestellt. Des Vf's. Versuche bestätigen, dafs die Beständigkeit der Sulfaminsäure durch aliphatische Radikale erhöht wird. (B. **24**. 360—64. 23/2. [9/2.] Berlin. Landwirtsch. Hochsch.) WAGNER.

Robert Paganini, *Über die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Oxyazokörper*. p- u. o-Toluoloxyazophenol verhalten sich wie Benzoloxyazophenol (HEUMANN u. P. **91**. I. 262). Bei der m-Verb. konnte ein Ergebnis nicht gewonnen werden. Es entstand demnach bez. *p-* u. *o-Toluolazochlorbenzol*, $C_6H_4(CH_3)N{:}N.C_6H_4Cl$, para-Verb., gelbe Blätter aus A., F. 149—150°, o-Verb., gelbe Nadeln aus A., F. 143—144°, u. *p-* u. *o-Toluolazophenylphosphat*, $[C_6H_4(CH_3).N{:}N.C_6H_4O]_3PO$, p-Verb., Nadeln aus Aceton, F. 140°, ll. in sd. Bzl., Eg. u. Aceton, kl. in A., o-Verb., orangerote Nadeln aus Aceton, F. 116°, ll. in Aceton u. Bzl., zl. in h. A. *o-Toluolazophenol*, $C_6H_4(CH_3).N{:}N.C_6H_4OH$, orangegelbe Nadeln aus Bzl., F. 101°, sll. in Bzl., A., Ä., Chlf., l. in W. u. Lg., wurde durch Eingiefsen eines Gemisches von o-Toluidin, $NaNO_2$ u. HCl in in NaOH gel. Phenol u. Ausfällung mit CO_2 unter andauernder starker Kühlung erhalten. Daneben entsteht, durch die Schwerlöslichkeit in verd. NH_3 abtrennbar, *Phenoldisazo-o-toluol*, $OH.C_6H_3(N{:}N.C_6H_4CH_3)_2$, braunrote Nadeln aus sd. A., F. 116 bis 117° u. Zers., sll. in Bzl., swl. in k., zll. in h. A. (B. **24**. 365—69. 23/2. [9/2.] Zürich. Techn. Lab. d. Polyt.) WAGNER.

Ludwig Voltmer, *Über die Einwirkung von Hydroxylamin, Äthoxylamin und Benzyloxylamin auf Senföle* (vergl. TIEMANN S. 585). *Phenylhydroxylthioharnstoff*, $C_7H_8N_2SO$, F. 106° u. Zers., kl. in W. u. Chlf., ll. in A. u. Ä., *Äthoxylharnstoff*, $C_9H_{12}N_2SO$, Prismen aus h. A., F. 103°, ll. in A., KHO, Chlf., unl. in W. u. Säuren; *Phenylbenzyloxylthioharnstoff*, $C_{14}H_{14}N_2SO$, Prismen aus A., F. 115°; *o-Tolylhydroxylthioharnstoff*, $C_8H_{10}N_2SO$, Nadeln, F. 92°, kl. in Chlf., W., l. in A., Ä., KHO; *o-Tolylcyanamid*, $C_8H_8N_2$, rhombische Tafeln aus Ä., F. 77°, sll. in A., Ä., Chlf., l. in KHO u. Säuren; *o-Tolylbenzyloxylthioharnstoff*, $C_{15}H_{16}N_2SO$, Prismen aus A., F. 125°; *α-Naphtylhydroxylthioharnstoff*, $C_{11}H_{10}N_2SO$, Blättchen aus A., F. 116°, unl. in W., Chlf., Säuren; *β-Naphtylcyanamid*, $C_{11}H_8N_2$, Nädelchen aus A., F. 135°; ll. in A., Ä., Chlf. u. Alkali; *α-Naphtylbenzyloxylthioharnstoff*, $C_{18}H_{16}N_2SO$, Prismen, F. 132 bis 133°; *Phenylbenzyloxylharnstoff*, $C_{14}H_{14}N_2O_2$, Nadeln, F. 106°, unl. in h. W., kl. in k. W. u. Lg., ll. in A., Ä., Chlf. (B. **24**. 378—85. 23/2. [8/12. 90.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

Hermann Koch, *Über Kondensationsprodukte aus Thiouramidoximen.* (Vergl. unten TIEMANN). *Benzenylazosulfimcarboanilid,* $C_{14}H_{11}N_3S$, Blättchen aus A., F. 174°, unl. in W., l. in Bzl., Chlf., A., Ä.; *Benzenylazosulfimcarbo-p-bromanilid,* $C_{14}H_{10}BrN_3S$, Blättchen aus A., unl. in W., Alkali, Säuren, ll. in A., Chlf., Ä., Bzl.; *Benzenylazosulfimcarbonitrosoanilid,* $C_{14}H_{10}N_4SO$, gelbe Nadeln, F. 119° u. Zers., l. in A., Ä., Chlf., Bzl., Lg., Eg., kl. in W.; *Benzenylazosulfimcarboacetanilid,* $C_{16}H_{13}N_3SO$, F. 196°, unl. in W., wl. in Lg., l. in A., Ä., Bzl., Chlf.; *Benzenyl-p-tolylthiouramidoxim,* $C_{15}H_{15}N_3SO$, F. 67°, l. in A., Ä., Bzl., Chlf., Aceton, unl. in Lg., W.; *Benzenylazoximcarbo-p-toluidid,* $C_{15}H_{13}N_3O$, Blättchen aus h. A., F. 135°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. u. Aceton, wl. in Lg.; *Benzenylallylthiouramidoxim,* $C_{11}H_{13}N_3SO$, Nadeln aus Bzl. durch Lg., F. 71°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. (B. **24.** 394—99. 23/2. [9/2.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

G. Crayen, *Über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Benzenylamidoxim und p-Homobenzenylamidoxim.* (Vergl. unten TIEMANN). *Benzenyldithiocarbamidosulfimsaures Benzenylamidosulfim,* $C_{15}H_{16}N_4S_4$, F. 134—136° u. Zers., wl. in W. u. A., kl. in Lg., Bzl., A.; *Benzenylazosulfimcarbosulfhydrat,* $C_8H_6N_2S_2$, Nadeln aus sd. A. oder Eg., F. 162°, kl. in W., k. A., k. Eg., l. in konz. H_2SO_4, Bzl., Aceton; *Benzenylazosulfimcarbodisulfid,* $C_{16}H_{10}N_4S_4$, Nadeln aus viel h. A., F. 120°, unl. in W., wl. in A. u. Ä., besser in Bzl.; *Benzenylazosulfimcarbosulfäthyläther,* $C_{10}H_{10}N_2S_2$, F. 49°, unl. in W., ll. in A., Ä., Aceton, weniger in Bzl.; *Benzenylazosulfimcarbosulfobenzyläther,* $C_{15}H_{12}N_2S_2$, F. 79°, l. wie die vorige Verb.; *p-homobenzenyldithiocarbamidosulfimsaures p-Homobenzenylamidosulfim,* $C_{17}H_{20}N_4S_4$, sehr unbeständig; *p-Homobenzenylazosulfimcarbosulfhydrat,* $C_9H_8N_2S_2$, F. 166°, unl. in W., wl. in Ä., Aceton, ll. in h. A. u. sd. Eg.; *p-Homobenzenylazosulfimcarbosulfäthyläther,* $C_{11}H_{12}N_2S_2$, Tafeln aus verd. A., F. 37°, ll. in A., Aceton, Bzl.; *p-Homobenzenylazosulfimcarbodisulfid,* $C_{18}H_{14}N_4S_4$, Nädelchen aus h. Bzl. durch A., F. 169°; *p-Homobenzenylamidinsalz des p-Homobenzenylazosulfimcarbosulfhydrats,* $C_{17}H_{18}N_4S_2$, F. 172°. (B. **24.** 385—93. 23/2. [8/12. 90.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

Ch. Girard u. L. L'Hote, *Verbindungen des Anilins mit Chlorsäure und Überchlorsäure.* (An. [6.] **22.** 401—6. — C. **89.** I. 287. 318.) ARENDT.

Ferd. Tiemann, *Berichtigung.* Die von JACOBY B. **19.** 1503 beschriebenen Verbb. leiten sich sämtlich vom Isocapronitril, $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CN$, ab, das *Capronylcapramidoxim* ist Isocapronamid. Die von WURM **90.** I. 269 beschriebene *Benzenylamidoximoxalsäure,* $C_6H_5.C(NH_2):NO.CO.COOH$, ist nur das Oxalat des Benzenylamidoxims, $C_6H_5.C(:NOH).NH_2(COOH)_2$. (B. **24.** 435—36. 23/2. [12/2.].) WAGNER.

Ferd. Tiemann, *Über schwefelhaltige Umwandlungsprodukte der Amidoxime.* Vf. hat **89.** II. 687 mitgeteilt, dafs aus Hydroxylamin u. Senfölen sich monosubstituierte Hydroxylharnstoffe bilden, welche für sich oder in Lsg. erhitzt nach:

$$HRN.CS.NH.OH = S + H_2O + HRN.CN$$

unter Bildung von monosubstituierten Cyanamide zerfallen, er hat von L. VOLTMER (s. S. 584) die Reaktion weiter verfolgen lassen. Läfst man Hydroxylaminderivate, nämlich Amidoxime, auf CS_2 wirken, so entstehen Verbb., in welchen N u. S mit einander verbunden sind (TIEMANN **89.** II. 919 u. SCHUBART **89.** II. 923). Diese Reaktion ist von G. CRAYEN (siehe oben) näher unters., es entstehen Substitutionsprodd. des dithiocarbaminsauren Ammons, gleichzeitig wird aber der Sauerstoff der Oximidogruppe durch S ersetzt:

$$2R.C(:NOH).NH_2 + 3CS_2 = 2COS + R.C(:NSH).NH.CS.SH,NH_2.C(NSH).R.$$

Aus diesen dithiocarbamidosulfimsauren Amidosulfimen können weder Amidosulfime, noch Hydrosulfamin ($NH_2.SH$) gewonnen werden, die Verbb. sind sehr zersetzlich.

Verd. HCl spaltet glatt in Amidinchlorhydrat, S, SH_2 u. CO_2, diese Rk. eignet sich zur Überführung von Amidoximen in Amidine. Für sich oder in Lsg. erhitzt, bilden die dithiocarbamidosulfimsauren Amidosulfime sehr beständige schwefelhaltige Substanzen, $RC_2N_2HS_2$, zu denen auch die von SCHUBART a. a. O. dargestellten Verbb. aus Benzenyl u. p-Homobenzenylamidoxim mit CS_2 u. alkohol. KHO gehören. In letzterer Rk. sind die dithiocarbamidosulfimsauren Amidosulfime nicht Zwischenprod. Die Verbb. $RC_2N_2HS_2$ können die Formel:

$$R.C\left\langle{N.S \atop N}\right\rangle C.SH \qquad \text{oder} \qquad R.C\left\langle{N.S \atop NH}\right\rangle CS$$

haben, da Oxydationsmittel Wasserstoff wegnehmen, ist die erste Formel anzunehmen u. die Verbb. sind als Azosulfimcarbosulfhydrate, ihre Oxydationsprodukte als Azosulfimcarbodisulfide, $R.C\left\langle{N.S \atop N}\right\rangle C.S.S.C\left\langle{S.N \atop N}\right\rangle C.R$, zu bezeichnen. In einem Falle (s. bei CRAYEN) ist es gelungen, aus den Zersetzungsprodukten eines dithiocarbamidosulfimsauren Amidosulfims ein Salz von Azosulfimcarbosulfhydrat u. Amidin zu isolieren:

$$R.C(NH)NH_2.HS.C\left\langle{S.N \atop N}\right\rangle C.R.$$

H. KOCH unters. (s. o.) die Thiouramidoxime, welche aus Amidoximen u. Phenylsenfölen entstehen (TIEMANN **89**. II. 919). Sie sind leicht zersetzlich, werden aber beim Erhitzen mit Senföl in Chloroformlsg. in beständige, S-haltige Verbindungen übergeführt, z. B.:

$$C_{14}H_{13}N_3SO = C_{14}H_{11}N_3S + H_2O.$$

Die neuen Verbb. sind als innere Kondensationsprodukte:

$$R.C\left\langle{N.S \atop N}\right\rangle C.NH.R \qquad \text{oder} \qquad RC\left\langle{N.S \atop NH}\right\rangle C{=}NR$$

zu betrachten, für sich erhitzt bilden sie Nitrile, mit HCl u. zwar erst bei 150—160° aromatische Säuren, NH_4Cl, $C_6H_5NH_2$, H_2S, S u. CO_2, sie geben Nitroso- u. Acetylderivate. Hiernach ist die erste Formel wahrscheinlich, dies um so mehr, als das Benzenyl-p-tolylthiouramidoxim bei kurzem Erhitzen über den F. unter H_2S-Abspaltung in Benzenylazoximcarbo-p-toluidid, $C_6H_5.C\left\langle{N.O \atop N}\right\rangle C.NH.C_6H_4.CH_3$, übergeht. (B. **24**. 369—77. 23/2. [8/12. 90.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

W. Markownikoff, *Bemerkungen zur Mitteilung von G. Wagner*. (**90**. I. 386.) In dieser Arbeit hat WAGNER die Hydroxylierungsmethode mittels Permanganat auf zwei KW-stoffe. der Terpenreihe, das Camphen u. Limonen, angewandt. Vf. findet nun, daſs ihm WAGNER in seiner Abhandlung Ansichten zuschreibt, die er nie geäuſsert, und daſs überhaupt von WAGNER die ganze theoretische Seite der Frage in einer Weise beleuchtet wird, die keineswegs der Wirklichkeit entspricht. Ebensowenig berechtigt sind nach Ansicht des Vf. die Äuſserungen WAGNER's gegen LWOFF. Vf. begründet diese Ansichten in längerer, einen kurzen Auszug nicht gestattender Auseinandersetzung. (B. **24**. 67—70. 26/1. Moskau.) SACHSSE.

E. Uhlhorn, *Zur Kenntnis des Camphers*. Es wird die Frage diskutiert, ob Japancampher als ein Ketonderivat des Tetrahydrocymols oder des Tetrahydroisocymols aufzufassen sei. Vf. neigt letzterer Anschauung zu, da das von ihm synthetisch dargestellte Isopropylxylol, $C_{11}H_{16}$, groſse Ähnlichkeit mit dem 1878 von MONTGOLFIER bei der Destillation von Japancampher mit $ZnCl_2$ gewonnenen KW-stoff $C_{10}H_{14}$ zeigt: Isopropylxylol sd. bei 194—195°, das Tribromprod. schm. bei 261°; der MONTGOLFIER'sche KW-stoff sd. bei 197°, — dessen Dibromprod. schm. bei 201° u. wurde von dem Entdecker als Isomeres des Cymols angesprochen. In der Fraktion

194—196° des Destillationsproduktes von Campher mit $ZnCl_2$ hat Vf. Isopropylxylol noch nicht konstatiert, ist jedoch mit diesbezüglichen Verss. beschäftigt. (PZtg. **36**. 121.) HEFELMANN.

H. Kiliani, *Über Digitonin und Digitogenin.* Verf. hatte **90**. II. 109 gezeigt, daſs beim Erhitzen mit verd. HCl aus käufl. wasserl. (sogen. deutschen) Digitalin pur. pulv. neben Galaktose u. Dextrose reichlich Digitogenin, $C_{15}H_{24}O_3$, entsteht u. darauf auf die Anwesenheit des Glykosids Digitonin, $C_{27}H_{44}O_{13}$, im käufl. Digitalin geschlossen. Er hat jetzt aus letzterem reines krystallisiertes Digitonin dargestellt u. untersucht, besonders das Verhalten bei der Oxydation. *Digitonin*, $C_{27}H_{44}O_{13} + H_2O$, Nadeln aus sd. 85%igem A., $[\alpha]_D$ etwa —50°, hat keine Herzwirkung, ebensowenig die anderen Digitogeninderivate, konz. H_2SO_4 giebt rote Lsg. Digitogenin enthält keine Methoxy- oder Äthoxygruppen, wohl aber eine Hydroxylgruppe, mit Acetanhydrid u. Natriumacetat entsteht $C_{15}H_{23}O_3(C_2H_3O)$, Nadeln aus sd. A., F. 178°, sll. in w. A., Ä., Eg. Durch CrO_3 in Eg.-Lsg. geht Digitogenin in *Digitogensäure* über, $C_{14}H_{22}O_4$, sehr bitter, $(C_{14}H_{21}O_4)Mg$, Nädelchen aus dem K-Salz durch Mg-Nitrat, $KMnO_4$, führt in alkal. Lsg. (auf 1 Tl. Säure 1 Tl. KHO) das Digitogenin in *Oxydigitogensäure*, $C_{14}H_{20}O_4 + H_2O$, über, $(C_{14}H_{19}O_4)_2Mg$, Nädelchen, swl. in W., wird aber die Oxydation in stärker alkal. Lsg. (3 Tle. KHO) vorgenommen, so entsteht neben Oxydigitogeninsäure noch *Digitsäure*, $C_{10}H_{16}O_4.(C_{10}H_{15}O_4)_2Ba + 6H_2O$, zwl. in W. Die Untersuchung wird fortgesetzt. (B. **24**. 339—47. 23/2. [4/2.] München.) WAGNER.

Raoult Varet, *Pyridinverbindungen. Bromkadmiumpyridin.* Man wirft trockenes und feingepulvertes Bromkadmium in Pyridin. Letzteres erwärmt sich, u. man erhält einen weiſsen Brei. Man setzt dann überschüssiges Pyridin hinzu u. erwärmt zwei Stunden auf dem Wasserbade. Beim Erkalten entsteht ein anfangs amorpher, später krystallinisch werdender Nd., der rasch getrocknet werden muſs. Seine Zus. ist $CdBr.3C_{10}H_5N$. In sd. W. l. sich die Verb. u. scheidet beim Abkühlen groſse Nadeln einer anderen Verb. von Bromkadmium mit Pyridin ab. In ganz ähnlicher Weise hat Vf. dargestellt Cyansilberpyridin, $AgC_2N.C_{10}H_5N$, Cyanquecksilberpyridin, $HgC_2N.C_{10}H_5N$, Kupferchlorürpyridin, $Cu_2C_2N.2C_{10}H_5N$, u. Kupferjodürpyridin, $Cu_2J.2C_{10}H_5N$. (Cr. **112**. 390—92. [16/2.*].) SACHSSE.

St. von Kostanecki, *Gentisin.* Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure ist es Vf. gelungen, aus dem Gentisin Methyl abzuspalten u. es in eine Verb. $C_{13}H_8O_5$, des *Gentiseïn* überzuführen. Dasselbe krystallisiert mit 2 Mol. Krystallwasser in feinen strohgelben Nädelchen, welche bei 100° das W. verlieren u. eine entschieden gelbe Färbung annehmen. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid u. entwässertem Natriumacetat liefert das Gentiseïn eine Triacetylverb. $C_{13}H_5O_2(C_2H_3O_2)_3$, die groſse, glänzende Nadeln bildet, und in A. swl., in Eisessig ll. ist. Hiernach enthält das Gentiseïn drei Hydroxyle, seine Formel kann also $C_{13}H_5O_2(OH)_3$ geschrieben werden. Das Gentisin ist ein Methyläther des Gentiseïns und besitzt die von BAUMERT festgestellte Formel $C_{14}H_{10}O_5$, welche nun $C_{13}H_5O_2(OCH_3)(OH)_2$ geschrieben werden kann. (SchwW. **29**. 59—60. 13/2. [8/1.*] Bern.) SACHSSE.

R. Kobert, *Über Cadaverin.* Cadaverin wurde von BRIEGER 1885 zuerst aus Menschenleichen, von anderen Forschern später auch aus faulem Pferdefleisch, faulen Muscheln u. faulen Fischen dargestellt u. als ein normales Stoffwechselprod. der Cholerabacillen, der Cystinuriebakterien u. der zum Genus Vibrio gehörigen erkannt. Vf. vermutet, daſs Cadaverin auch durch die Eiterbakterien gebildet werde, obwohl hierfür ein strikter Beweis noch nicht vorliegt. Cadaverinhydrochlorid geht bekanntlich bei der Destillation unter Abspaltung von NH_3 in Piperidin über. Nach BEHRING wird nun beim Kontakt von Cadaverin mit CJ_3H unter Zers. des letzteren u. Freiwerden von J aus dem Cadaverin ebenfalls NH_3 abgespalten, so daſs vielleicht

auch hierbei Piperidin entsteht. Diese Wechselzers. von Cadaverin u. CJ_3H hat ein Analogon in der Zers. des CJ_3H durch Eiterkokken, wie DE RUYTER u. A. NEISSER dargelegt haben. Vf. hält es für mehr als wahrscheinlich, daſs die Eiterkokken CJ_3H nicht direkt zers., sondern das von ihnen gebildete Ptomaïn, u. zwar vielleicht Cadaverin. Diese Anschauung Vfs. wird durch die Beobachtungen von SCHEUERLEN u. GRAWITZ gestützt, nach denen Cadaverin in geeigneter Konzentration auf Kaninchen eitererregend wirkt, Eiterkokken an sich dagegen nicht. In Wunden kommen wahrscheinlich beide Wirkungen der Bakterien, die eitererregende u. CJ_3H zersetzende, durch deren Stoffwechselprodd. zu stande. Aus bronchiektatischen Sputis, die wohl sicher Eiterbakterien enthielten, haben W. F. LÖBISCH u. P. V. ROKITANSKY Cadaverin darstellen können. — Bezüglich der physiologischen Wirkung des Cadaverins aus Leichen u. des synthetisch dargestellten (Pentamethylendiamins von LADENBURG) konnte Vf. irgend welchen Unterschied nicht konstatieren. Die Verss. führten zu dem Schlusse, daſs die Gefahren des Cadaverins für kranke Menschen sich erheblich verringern lassen, wenn der Giftbase die Möglichkeit gegeben wird, sich in ein neutrales Salz zu verwandeln, da letztere ungemein schwache Gifte sind. Freies Cadaverin bezeichnet Vf. als sehr gering, das Hydrochlorid als gar nicht eitererregend. Choleraartige Veränderungen des Darmes waren nicht nachzuweisen. Giftige Dosen bewirken ein Sinken der Temperatur. — Die relative Ungiftigkeit hat das Hydrochlorid mit dem Dispermin-(Piperacidin-)Hydrochlorid gemein; beide Basen bilden relativ ll. Urate. Ob dies bei der eiterigen Einschmelzung harnsaurer Konkremente unter der Haut u. in Gelenken eine Rolle spielt, ist noch nicht unters. worden. (TMon. 1891. 129; PZtg. **36.** 122. Dorpat.) HEFELMANN.

M. Siegfried, *Spaltungsprodukte der Eiweiſskörper.* Auf Veranlassung von DRECHSEL hat Vf. die Frage bearbeitet, ob die von diesem durch Spaltung des Caseïns erhaltenen Basen (**89.** II. 92; **90.** II. 911) auch bei der Zers. anderer Eiweiſskörper entstehen, u. ob daneben noch andere sich bilden. Als Ausgangspunkt diente zunächst das Konglutin, welches mit Salzsäure u. Zinnchlorür gekocht wurde. Die Fl. wurde mit Phosphorwolframsäure gefällt, der Nd. mit dieser durch Baryt zers., aus dem Filtrate der Baryt entfernt u. die Fl. schlieſslich mit HCl eingedampft. Die Arbeit zerfällt somit zunächst in die Unters. der durch Phosphorwolframsäure fällbaren Basen u. in die Unters. der von dieser Säure nicht gefällten Substanzen. Unter den letzteren wurde nachgewiesen auſser den bekannten Amidosäuren (Asparagin- u. Glutaminsäure) auch ein in die Klasse der Glykoproteïne gehöriger Körper, $C_4H_8NO_2$. Derselbe hat einen deutlich süſsen Geschmack, eine Eigenschaft, welche SCHÜTZENBERGER als charakteristisch für seine bei der Barytspaltung erhaltenen Glykoproteïne anführt. Auſserdem fand sich noch eine sehr geringe Menge einer schön krystallisierenden Substanz von eigentümlich starkem Geruche. Aus dem Phosphorwolframsäure-Nd. wurden dieselben Basen erhalten, wie sie DRECHSEL aus Caseïn erhalten hat, u. zwar in Form des Platinsalzes, $C_8H_{22}N_2O_3Cl_6Pt$, u. des Silbersalzes, $C_6H_{12}N_2O_2.HNO_3.AgNO_3$. Letzteres, dessen Base, wie DRECHSEL gezeigt hat, mit Barythydrat zers. Harnstoff liefert, krystallisiert völlig rein in feinen, leichten Nadeln. Als Verunreinigung desselben tritt ein amorphes Silbersalz auf, auf welches weiter unten zurückzukommen ist.

Zu weiteren Zersetzungsversuchen mit HCl u. Zinnchlorür diente Glutenfibrin, Hemiproteïn, Oxyprotsulfosäure u. Eieralbumin. Vf. erhielt in allen Fällen das amorphe Silbersalz, das Platindoppelsalz u. das Silberdoppelsalz in wechselnder Menge. Bei der Zers. des Eieralbumins entstehen noch andere, bisher nicht isolierte Basen in beträchtlicher Menge, welche die Reinigung des Silbersalzes erschweren. Das amorphe Silbersalz wurde mit Schwefelwasserstoff zers. u. ergab dann mit HCl ein krystallisiertes Chlorhydrat, $C_{11}H_{20}N_6O_6.2HCl$, während die Analysen des amorphen Silbersalzes selbst auf die Formel $C_{11}H_{17}N_6O_6Ag_3$ stimmen. Ob eine wirkliche

Verbindung oder ein Gemenge vorlag, wird die bereits begonnene weitere Untersuchung zeigen.

Das oben erwähnte Platinsalz, $C_8H_{22}N_2O_3Cl_6Pt$, liefert nach der Zers. durch Schwefelwasserstoff ein Chlorhydrat, $C_6H_{14}N_2O_2.2HCl$, fällt man dasselbe indessen wieder mit Platinchlorid, A. u. Ä., so erhält man wieder das Salz $C_8H_{22}N_2O_3Cl_6Pt$. Aus diesen Thatsachen folgt, daſs in dem Chlorplatinat, $C_8H_{22}N_2O_3Cl_6Pt$, die Base $C_6H_{14}N_2O_2$ enthalten ist, welche in ihrem Platinsalze mit einem Molekül A. krystallisiert, das Chloroplatinat hat demnach die Zus. $C_6H_{14}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + C_2H_5OH$. Ebenso wie mit Äthylalkohol krystallisiert das Platinsalz der Base $C_6H_{14}N_2O_2$ auch mit Methylalkohol zu $C_6H_{14}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + CH_3OH$. Erhitzt man aber das Platinsalz $C_8H_{22}N_2O_3Cl_6Pt$ mit konz. Barytlsg. auf 150°, u. führt man das Reaktionsprod. wieder in Platinsalz über, so erhält man nunmehr $C_6H_{14}N_2O_2.2HClPtCl_4$, also ein ohne A. krystallisierendes Platinsalz. Es hat dies unzweifelhaft seinen Grund in der Umwandlung der Base in eine optisch isomere. Während die ursprüngliche Base, in HCl gelöst, die Polarisationsebene stark nach rechts ablenkt, bewirkt sie nach Erhitzen mit Baryt auf 150° eine kaum noch erkennbare Drehung. (B. **24**. 418—32. 23/2. Leipzig. Chem. Lab. d. physiol. Inst.) SACHSSE.

M. Nencki, *Spaltungsprodukte der Eiweifsstoffe.* Vf. erinnert zunächst an die Arbeiten von SCHÜTZENBERGER (vergl. **91**. I. 508), auf deren Resultate gestützt, SCHÜTZENBERGER das Eiweiſsmolekül als ein komplexes Ureïd ansieht, in welchem die H-Atome des Harnstoffes oder des Oxamids durch die Radikale der Amidosäuren ersetzt sind. Als das einzige aromatische Spaltungsprod. erhielt SCHÜTZENBERGER das Tyrosin, u. da dasselbe nur in geringer Menge aus Eiweiſs darstellbar war, so glaubte derselbe, daſs diese Verb. bei der Aufstellung der Konstitution der Eiweiſskörper vernachlässigt werden dürfe. Fast gleichzeitig mit den Arbeiten SCHÜTZENBERGER's wurde von dem Vf. das Indol als Gärungsprod. des Eiweiſs dargestellt, kurz darauf das Skatol u. das erste Ptomaïn, $C_8H_{11}N$ (Phenyläthylamin). Die Untersuchungen des Vfs. wurden namentlich von BRIEGER fortgesetzt, u. die zahlreichen, von diesem dargestellten Ptomaïne haben sich meist als Diamine oder davon abzuleitende komplexe Verbb. herausgestellt. Das Äthylen-, Butylen-, Pentamethylendiamin, das Äthylenimid (Spermin) waren als Spaltungsprodd. des Eiweiſs bis jetzt nicht bekannt. Die Beobachtung von JAFFE (**78**. 38), daſs die Benzoësäure den Organismus der Vögel, mit einem Diamin gepaart, verläſst, stand vereinzelt da. Diese ganze Reihe der durch Gärung erhaltenen Spaltungsprodd. des Eiweiſs paſste nicht in den Rahmen der SCHÜTZENBERGER'schen Konstitutionsformel. Vor kurzem hat nun DRECHSEL (**89**. II. 92; **90**. II. 911) zwei basische Verbb. durch Spaltung des Eiweiſs erhalten, aus denen wahrscheinlich durch Reduktion bei der Eiweiſsgärung die Diamine entstehen. Wenn schon diese Resultate die Unhaltbarkeit der Hypothese SCHÜTZENBERGER's hinreichend beweisen, so ergaben die Unterss. über die aromatischen Spaltungsprodd., daſs auch hier die Verhältnisse viel komplizierter sind. Nach den Unterss. des Vfs. enthält das Eiweiſs mit Sicherheit nicht eine, sondern drei aromatische Gruppen in seinem Molekül, nämlich: 1. Phenylamidopropionsäure, 2. Oxyamidophenylpropionsäure (Tyrosin) u. 3. Skatolessigsäure. Diese aromatischen Säuren machen etwa den zehnten Teil des Eiweiſsmoleküles aus. Das Glutin (Leim) unterscheidet sich dadurch von den echten Eiweiſsstoffen, daſs es nur eine aromatische Gruppe (Phenylamidopropionsäure) enthält, u. auſserdem als Hauptspaltungsprod. das Glykokoll giebt, welches aus echten Eiweiſsstoffen bis jetzt nicht erhalten wurde.

Diese bei der Gärung des Eiweiſs erhaltenen einfacheren Spaltungsprodd. sind jedenfalls im Eiweiſsmolekül in viel komplexerer Form enthalten. Als Beispiel hierfür führt Vf. eine von STADELMANN unter dem Namen Proteïnochromogen beschriebene Substanz an, die höchst wahrscheinlich die Muttersubstanz der Skatolessigsäure

u. der tierischen Farbstoffe ist, u. die durch Einw. des Pankreasenzyms aus Eiweiſs entsteht. Das Proteïnochromogen ist leicht zers., schwefelhaltig u. als solches noch nicht isoliert, wohl aber aus den Verdauungsgemischen in Form eines Bromsubstitutionsprod. als violetter Farbstoff fällbar. Durch Auflösen des Bromprod. in h. Barytw. wird ein Geruch bemerkbar, ähnlich dem, welcher beim Auflösen von Haaren in Alkalien entsteht. Dabei geht ein Farbstoff in Lsg., ein anderer bleibt im Rückstande. Mit Kali geschmolzen, giebt das Bromprod. einen schwarzen Farbstoff, der die gröſste Ähnlichkeit mit den Melaninen hat. Vf. ist der Ansicht, daſs nicht allein die zahlreichen Farbstoffe in den Haaren u. Federn, sondern auch der Blutfarbstoff aus dieser chromogenen Gruppe des Eiweiſsmoleküles gebildet wird. Um allen diesen Thatsachen gerecht zu werden, müſste die Hypothese SCHÜTZENBERGER's derart erweitert werden, daſs von der ursprünglichen Hypothese nicht viel übrig bliebe. Die Theorie SCHÜTZENBERGER's trägt aber den zahlreichen labilen Formen des Eiweiſsmoleküles, wie wir sie in dem lebendigen protoplasmatischen Eiweiſs, den Enzymen u. Toxalbuminen kennen, keine Rechnung. (Schw. W. **29**. 60—62. 13/2. [22/1.*] Bern.) SACHSSE.

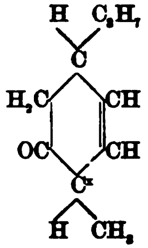
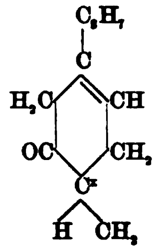
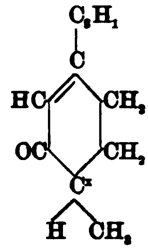
Ernst Beckmann, *Untersuchungen in der Campherreihe. II.* (Vgl. **89**. I. 628):

Max Pleiſsner, *Über den Hauptbestandteil des Poleiöles.* Aus spanischem Poleiöl (von *Mentha Pulegium*) wurde durch Destillation im Vakuum ein Öl von K_{60}. 130—131° abgeschieden. Dasselbe ist farblos, von konstantem K., D^{20}. 0,9323, $[\alpha]_D + 22,89°$ u. besitzt die Formel $C_{10}H_{16}O$, ist also dem Campher isomer. Da die Verb. ketonartig ist, wird sie *Pulegon* genannt. Sie giebt mit Hydroxylamin das *Pulegonoxim*, $C_{10}H_{19}NO_2$, F. 157°, welches Linksdrehung besitzt; $[\alpha]_D - 83,44°$; die kryoskopische Bestimmung bestätigte die angegebene Formel, nach welcher sich das Oxim vom Campheroxim nur durch die Elemente eines Moleküls W. unterscheidet. Die Verb. ist aber kein Hydrat, sondern behält den Mehrgehalt von 2 H u. 1 O in allen Derivaten. Die HCl-Verb. des Oxims, $C_{10}H_{19}NO_2HCl$, hat F. 117—118° und krystallisiert nach FOCK rhombisch; a : b : c 0,6048 : 1 : 1,0477. Der Benzoylester, $C_{10}H_{18}ONO_2C.C_6H_5$ hat F. 137—138°, der Acetylester, $C_{10}H_{18}ONOOC.CH_3$, F. 149°.

Aus Polegonoxim und HJ, in Ggw. von amorphem Phosphor, entsteht *Pulegonamin*, ein bernsteingelbes Öl von aminartigem Geruche; dessen HCl-Verb. hat wahrscheinlich die Formel $C_{18}H_{18}ONH_2Cl$ und F. 117° und konnte nicht ganz rein dargestellt werden. Die Reingewinnung gelang beim *Pulegonaminphenylthioharnstoff*, $CS<^{N(C_{10}H_{18}O)}_{NH.C_6H_5}$, F. 198°, aus Pulegonamin u. Phenylsenföl in Bzl.-Lsg. Aus Benzoylchlorid u. Pulegonamin wurde *Benzoylpulegonamin*, $C_{10}H_{18}ON.C_6H_5CO$, F. 100,5 bis 101°, erhalten, aus Jodmethyl und Pulegonamin *Methylpulegonamin*, dessen Platindoppelsalz die Formel $(C_{16}H_{22}NOCl)_2PtCl_4$ besitzt. Das Pulegonamin und dessen Methylderivat werden durch Kalilauge in Pulegon u. NH_3, bez. Methylamin gespalten.

Für das *Pulegon* bestätigte die kryoskopische Untersuchung in Bzl. und Eg. die Formel $C_{10}H_{16}O$, die Molekularrefraktion, M_D. 45,55, ergab Anwesenheit einer Doppelbindung, abgesehen von dem Carbonylsauerstoffe. Behandlung mit Säuren oder die Destillation im Wasserstoffstrome vermindern das Drehungsvermögen nur unwesentlich. Daſs eine Doppelbindung im Pulegon existiert, wurde auſser auf optischem Wege auch durch die Anlagerung von HBr an dasselbe bewiesen; das Additionsprod. hat die Formel $C_{10}H_{17}OBr$, F. 40,5° u. $[\alpha]_D - 33,88°$, sein Oxim hat F. 38°, aus welchem durch W. HBr abgespalten u. normales Pulegonoxim, F. 157°, gebildet wird. Silberoxyd spaltet aus dem HBr-Pulegon HBr ab, Zinkstaub reduziert es, u. es bildet sich dabei ein Körpergemisch, welches neben geringen Mengen Pulegon ein Isomeres des *Menthons* oder dieses selbst enthält. Durch metallisches Natrium in äther. Lsg. wird sowohl das hydrierte, als das normale Pulegon in *Linksmenthol* verwandelt, das durch sein Benzoat identifiziert wurde, welches mit dem aus Links-

menthol bereiteten völlig übereinstimmte. Die Rk. entspricht der von BECKMANN (89. I. 628) zur Überführung von Menthon in Menthol angegebenen. — Welche Konstitution dem Pulegon zukommt, hängt von der dem Menthol zuzuschreibenden ab. Es sind die drei folgenden Formeln möglich:

worin das als C^x bezeichnete das asymmetrische ist.

Durch die Darst. des Bromwasserstoffpulegons und des Pulegonoxims läſst sich reines, spanisches Poleiöl von minderwertigen Prodd. unterscheiden. Algerische und amerikanische Öle haben die genannten Körper nicht krystallinisch geliefert. (A. **262.** 1—37. Leipzig. Lab. von OSTWALD.) BODLÄNDER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. W. Calvert und **J. Chaffer**, Leeds, *Verbesserte Methode zum Reinigen von Abwässern aus Gerbereien, Fabriken, Färbereien und aus anderen Quellen.* Man versetzt die Fl. mit H_2SO_4, läſst absetzen u. filtriert durch ein Filter aus Sägemehl, Kies u. Koks. (EP. 18946. 26/11. 89.; JSI. **10.** 36.) BODLÄNDER.

C. Piefke, *Über die Nutzbarmachung eisenhaltigen Grundwassers für die Wasserversorgung von Städten.* Vf. behandelt das nämliche Thema wie der Referent (**90.** II. 825). Das an vielen Orten des norddeutschen Diluviums vorkommende Grundw. besitzt die lästige Eigenschaft, sich bald zu trüben, wenn es an die Oberfläche gelangt ist, und büſst dadurch seine unmittelbare Verwendbarkeit für die Wasserversorgung ein. Da sich die Erscheinung auf das W. des Diluviums beschränkt und innerhalb anderer geologischer Formationen nicht beobachtet wird, so hängt dieselbe mit typischen Charakteren der diluvialen Gebilde zusammen. Die durchlässigen Schichtenglieder des Diluviums sind Sande und Grande, welche entweder Eisen in chem. Bindung oder als färbende Substanz enthalten. Eine zweite Eigentümlichkeit der Diluvialsande ist ihre Armut an $CaCO_3$, von dem sie in den tieferen Lagen selten mehr als 2%, in den oberen Schichten kaum noch Spuren enthalten. Das Sickerw., welches z. Teil aus der Atmosphäre, z. gröſseren Teil nach Berührung des Bodens CO_2 aufgenommen hat, mit organischen Stoffen versehen ist und O enthält wirkt zersetzend auf die Gesteinsarten und besonders auf die Eisensilikate ein. Es bildet sich Ferrocarbonat, welches vermöge des CO_2-Gehaltes des W. in Lsg. verbleibt. Mit org. Stoffen stark beladene Wässer sind gewöhnlich reicher an Eisen als solche, die weniger org. Subst. gel. haben. Auch die Verwitterung begünstigt die Eisenaufnahme, indem sie das Gefüge der Silikate lockert. Der H_2S-, bez. Sulfidgehalt der eisenreichen Wässer rührt von der in den tieferen Schichten vor sich gehenden Red. von org. Stoffen u. sogar von Sulfaten her. Vf. führt Beispiele eisenhaltiger Wässer an, wozu er z. Teil des Ref. Analysen benutzt. Die Fällung des Eisens aus dem W. beim Stehen desselben unter Luftzutritt erklärt Vf. so, daſs CO_2 entweicht, sich Ferrocarbonat ausscheidet u. dieses dann durch den Sauerstoff der Luft in Ferrihydroxyd umgewandelt wird. Die Beobachtungen FINKENER's, BISCHOFF's u. PROSKAUER's bez. der Klärung

des W. kann Vf. bestätigen. Wollte man das W. durch bloſses Magazinieren dem O der Luft aussetzen u. oxydieren, so würde es manche unvorteilhafte Veränderungen erleiden; daher muſs jedes Verfahren, das Grundwasser für den Konsum nutzbar zu machen, zweierlei Anforderungen genügen, erstens muſs es die Eigenschaften des Grundw. — Temperatur, erfrischenden Geschmack, Schutz vor Infektion — schonen, dann darf dasselbe nicht zu teuer sein. Um dieses Ziel zu erreichen, wird man etwa nicht die CO_2 durch chem. Mittel binden, sondern man wird zu mechanischen Mitteln greifen. Man kann z. B. die Wassermassen in allen ihren Teilen einem Stoſse aussetzen. Frisch gefördertes Brunnenwasser von 2 m Höhe in Gestalt eines Regens auf einen Sammeltrichter fallen gelassen, verliert nur wenig von seinem Gehalte an freier CO_2. Bessere Dienste leistet die Verdunstung. Schon das Heben des W. durch eine Pumpe auf groſse Saughöhe bewirkt ein Entweichen von so viel CO_2, daſs es wenige Augenblicke nach dem Verlassen der Pumpe opalisiert. Aber in diesem Zustande kann man das W. nicht filtrieren, das $Fe(CO_3)_2$ muſs oxydiert werden, und dazu kann man mit Vorteil Eisenoxydhydrat und Luft verwenden. Vf. erklärt sich die schnelle Oxydation bei Ggw. von Ferrihydrat durch die Fähigkeit des letzteren, O in statu nascendi an die leicht oxydablen Körper, hier das Ferrocarbonat, abzugeben; das hierbei zu Ferrohydrat reduzierte $Fe_2(OH)_6$ wird dann durch die Luft wieder oxydiert, und so geht der Prozeſs fort, so daſs man mit Hilfe einer und derselben Menge von Ferrihydrat groſse Quantitäten von damit in Berührung befindlichem, eisenhaltigem W. vom Eisen zu befreien vermag. Gleichzeitig wird die CO_2 von aller Verb. mit den Eisensalzen gelöst.

Der Apparat, welchen Vf. benutzt, um stark eisenhaltiges Grundw. von seiner lästigen Fe-Beimengung zu befreien, besteht darin, daſs das auf mehrere Meter gehobene W. in regenartiger Verteilung in einen Cylinder (den Lüfter) auf eine 1,5—2 m hohe Koksschicht herabrieselt und von hier in eine Kammer gelangt, aus der es auf ein gewöhnliches Sandfilter ausflieſst; dieses passiert das Wasser mit groſser Geschwindigkeit. In dem Cylinder ist genügend Luft vorhanden, auch bedecken sich die Koksstücke schnell mit $Fe_2(OH)_6$, so daſs die Entkohlensäuerung u. Entfernung des Eisens schnell vor sich geht. Der Lüfter hat einen Durchmesser von 0,75 m (= 0,44 qm Querschnitt). Zur Verrieselung gelangten 1000 bis 2000 l Wasser pro Stunde, wobei der Weg durch die Koksschicht in ca. 30 Sekunden zurückgelegt wurde. Man kann bei den angegebenen Dimensionen stündlich 2—4 cbm Wasser lüften und vom Eisen, welches bei den Versuchen 3—4 mg pro Liter betrug, befreien. Je mehr Eisen ein W. enthält, und je mehr $Fe_2(OH)_6$ im Lüfter sich ansetzt, desto schneller geht der Prozeſs. Eine damit verwandte Erscheinung ist die, daſs W., welches bereits viel Eisenoxyhydrat enthält, die unvermeidliche Trübung und Selbstklärung selbst in der Flasche schneller durchmacht, als eisenärmeres. Auch steht damit im Zusammenhang, daſs der Lüfter, nachdem er zu arbeiten angefangen hat, erst einiger Zeit bedarf, um sein volles Leistungsvermögen zu entfalten, dann aber dauernd, selbst monatelang wirksam bleibt. Der Eisenschlamm sammelt sich zum gröſsten Teile an der Filteroberfläche an. (Gas. **34**. 61—64. 85—88. Febr. Berlin.) PROSKAUER.

Van Hamel Roos, *Nährkonfitüren.* Ein angeblich mit konz. Fleischextrakt hergestelltes Präparat, welches dieselbe Nährkraft wie eine gleiche Menge Fleisch haben sollte, ergab bei der Analyse 62,03% Zucker, 32,34% W., geringe Mengen Leim und Fruchtfarbstoffe, Spuren Albumin und Salicylsäure. (RFa. **5**. 122—23. Amsterdam.) HEFELMANN.

H. Röttger, *Analysen von sog. Armeekonserven.* Vf. teilt eine Reihe von Analysen sog. Armeekonserven mit, welche wir nachstehend wiedergeben:

1. *Erbsen.*

Fabrik	Zeit der Unters.	Wasser	Trocken-subst.	Asche	NaCl	Fett	N	N-freie Stoffe	Eiweiß in der Trockensubst.	Fett in der Trockensubst.
A	1884	7,5	92,5	10,0	—	22,5	2,57	44,0	17,4	24,4
A	1886	5,46	94,54	10,1	7,3	21,1	2,32	48,9	15,4	22,4
B	1886	6,5	93,5	8,2	5,9	22,7	1,72	51,9	11,5	24,3
C	1889	6,6	93,4	11,4	9,3	16,5	3,27	45,1	21,8	17,7
D	1889	9,9	90,1	9,6	7,1	18,4	4,1	36,5	28,7	20,5
D	1890	6,6	93,4	6,1	5,7	20,3	3,4	45,8	23,1	21,8
				2. *Bohnen.*						
A	1884	9,8	90,2	9,5	—	20,2	2,39	45,6	16,56	22,5
A	1886	6,1	93,93	10,9	7,5	23,3	1,56	50,1	10,43	24,9
B	1886	6,2	93,8	10,1	7,8	22,9	2,34	46,2	15,6	24,5
C	1889	9,7	90,3	12,0	9,2	16,6	4,2	35,5	29,2	18,4
D	1889	9,3	90,7	9,0	5,8	19,0	3,7	39,6	25,5	21,0
D	1890	4,5	95,5	8,0	5,3	26,9	3,2	40,7	20,8	28,1
				3. *Linsen.*						
A	1884	8,7	91,3	11,0	—	21,9	2,42	43,3	16,56	24,0
A	1886	5,93	94,07	11,2	8,2	19,7	1,68	52,7	11,7	21,0
B	1886	5,8	94,2	8,5	7,1	21,1	1,57	54,8	10,4	22,4
C	1889	8,6	91,4	12,3	10,3	14,8	3,6	41,8	25,0	16,2
D	1889	9,2	90,8	8,1	—	19,1	3,7	40,5	25,6	21,1
D	1890	6,7	93,3	6,6	4,7	20,7	3,8	42,3	25,3	22,1

(ChZ. 1890. 1139; VNa. 5. 365.) PROSKAUER.

A. Stood, *Über die Verschiedenheit von Roggen vom linken und rechten Weserufer.* Der Roggen vom linken Weserufer gilt für weniger backfähig, als der vom rechten Ufer; das aus ihm erhaltene Brot ist dunkelfarbig und hat einen hohen Feuchtigkeitsgehalt; er ist von dunkler Farbe, dickhülsig und rauhschalig. Der Roggen des rechten Weserufers zeigt diese schlechten Eigenschaften nicht. Es wurden, um die Unterschiede in der chem. Zus. festzustellen, Analysen ausgeführt, welche folgende Zahlen ergaben:

In der Trockensubstanz enthalten:	1888		1889	
	Mittel aus 8 Unterss. Vom rechten Ufer	Mittel aus 11 Unterss. Vom linken Ufer	Mittel aus 6 Unterss. Vom rechten Ufer	Mittel aus 6 Unterss. Vom linken Ufer
Gesamt-N-Substanz .	12,61	13,59	11,91	13,22
Fett	1,64	1,53	1,66	1,60
Dextrose	2,52	1,71	2,65	1,55
Dextrin	4,10	4,32	3,69	4,37
Stärke	56,54	63,06	61,15	59,24
Sonstige N-freie Stoffe	16,23	10,78	14,14	15,29
Holzfaser	4,10	2,85	2,58	2,72
Asche	2,26	2,16	2,21	1,99
Reineiweifs	11,60	12,37	10,89	13,22

Der Gehalt an Gesamt-N, Reineiweifs (nach STUTZER's Methode bestimmt) und Dextrin ist bei dem Roggen vom linken Weserufer durchgängig höher, als bei dem vom rechten Ufer stammenden, während der Roggen vom rechten Weserufer fast die doppelte Menge Dextrose enthält, als der vom linken Weserufer. Vf. vermutet, dafs,

abgesehen von der mechanischen Struktur, durch den gröſseren Gehalt an Dextrose bei jenem eine stärkere Säuerung, bezw. Gärung des Teiges und damit eine stärkere Lockerung u. ein besseres Austrocknen des Brotes bedingt sei. Beim Roggen vom linken Weserufer dagegen dürfte durch die infolge des geringen Zuckergehaltes bedingte, geringere Säuerung der Teig, bezw. das Brot bei dem gleichzeitig hohen Gehalte an N-Substanzen dicht u. kompakt bleiben u. daher weniger gut austrocknen. (LVSt. **38**. 89; VNa. **5**. 305—6.) PROSKAUER.

L. Adametz, *Über die Fortschritte, welche auf dem Gebiete des Molkereiwesens in mechanischer und in bakteriologischer Hinsicht in jüngster Zeit zu verzeichnen sind.* Als erste von den weittragendsten Folgen begleitete Errungenschaft der neuen Richtung im Molkereiwesen wird die Einführung der Aufrahmungsmaschinen (Milchzentrifugen, Milchschleuder) angesehen. Durch die damit verbundene schnelle und vollständige Entrahmung der Vollmilch erreicht man, daſs die Gefahr des Verderbens der Milch, das Auftreten der sogen. Milchfehler etc. vermieden wird. Die Einführung der Entrahmungsmaschinen hatte aber noch eine Rückwirkung auf die Hebung der Rindviehzucht.

Die Bakteriologie spielt jetzt eine wichtige Rolle in der Milchwirtschaft. Die Bakterien sind aus verschiedenen Gründen in derselben von Wichtigkeit: 1. für die frische Milch; 2. bei der Darst. gewisser Milchpräparate, wie der „langen Wai", des Nordens, Kefirs u. dgl. m.;* 3. bei der Säuerung des Rahmes u. in der aus letzterem gefertigten Butter; 4. beim normalen Reifungsprozesse des Käses; 5. beim abnormalen Reifungsprozesse desselben.

I. Die Veränderungen, welche die Milch beim Aufbewahren durch die Bakterien erleidet, beruhen: a. in der spontanen Gerinnung derselben durch Bildung von Milchsäure. Diese Fähigkeit kommt nicht etwa einer einzigen Bakterienart zu, sondern verschiedenen Spezies. Alle entwickeln sich nur von Temperaturen über 10° an und erreichen bei 35—40° ihren Kulminationspunkt in der Gärungsentwickelung; b. spontane Gerinnung der Milch, veranlaſst durch die Ausscheidung des sogen. Bakterienlabes, kommt z. B. vor bei gekochter Milch, in der wohl die Milchsäurebakterien, aber nicht Sporen anderer Bakterien (Tyrothrix tenuis) getötet worden sind. Die durch solche Bakterien geronnene Milch besitzt eine neutrale oder schwach alkalische Rk. Allen zu dieser Gruppe gehörenden Bakterien kommt in höherem oder geringerem Grade die Fähigkeit zu, in Milchkulturen das durch die Wirk. des Bakterienlabes ausgeschiedene Caseïn wieder zu lösen; aus diesem Grunde erlangen diese Spaltpilze für den Vorgang der Käsereifung eine gewisse Bedeutung; c. das Auftreten sogen. Milchfehler kann auf den Lebensprozeſs verschiedener Mikroben zurückgeführt werden. Hierher gehört die Produktion verschiedener Farbstoffe durch die chromogenen Bakterien (blaue, rote, gelbe Milch); diese Milch besitzt keine giftigen Eigenschaften u. wird nur aus ästhetischen Gründen vom menschlichen Genusse ausgeschlossen. Ferner hierher zu zählen sind die Erreger der schleimigen oder fadenziehenden Milch (Bac. lactis viscosus ADAMETZ, Mikrokokkus von WEIGMANN), das Bitterwerden der Milch, veranlaſst durch freie Fettsäuren, sowie das Giftigwerden der Milch durch die Ggw. sogen. Ptomaïne; d. die Milch als Träger von ansteckenden Krankheiten durch das Vorhandensein pathogener Bakterien.

II. Die Rolle, welche die Bakterien bei der Herstellung gewisser Milchpräparate spielen, z. B. bei der Kefirbereitung. Letztere läſst sich in drei Phasen zerlegen: a. in eine Milchsäuregärung; b. in eine Alkoholgärung u. c. in einen neben u. gleichzeitig mit diesen beiden Gärungen verlaufenden Lösungsprozeſs (Peptonisierung) des Caseïns. Hierher gehört auch die Bereitung der in Schweden, Norwegen u. Finnland weit verbreiteten Tättemjelk (Dichtmilch), welche durch Zusatz von Blättern von Pinguicula vulgaris L. zur Milch oder aber auch nach dem Verfüttern dieser

Pflanze an die Kühe gewonnen wird. Von der Blattoberfläche wurde ein Spaltpilz rein gezüchtet, der die erwähnte Umwandlung hervorzurufen vermag.

III. Spaltpilze sind ferner als Erreger der Rahmsäuerung isoliert worden u. bedingen das Aroma u. den Geschmack der Butter (STORCH **90**. II. 69; WEIGMANN **90**. II. 356; **91**. I. 36.)

IV. Die Bakterien als Erreger des Reifungsprozesses der Käse; diesen Vorgang hat zuerst DUCLAUX eingehend studiert u. zehn verschiedene, zur Gruppe Tyrothrix gehörige Arten isoliert, welche die Fähigkeit besitzen, ein Ferment abzuscheiden, das gefälltes Caseïn wieder l. (sog. Kasease). Vf. fand zwar bei seinen Verss. (**89**. I. 800) keine Tyrothrixformen, wohl aber eine zweifelsohne den Milchsäurebakterien angehörende Art, welche sich zu ungeheuerer Zahl vermehrte. Durch den Zusatz gewisser, die Eiweißkörper der Milch nicht verändernder, bakterienvernichtender Stoffe (z. B. Thymol, Creolin) zu verkäsender Milch ließ sich jede Reifungserscheinung bei den Versuchskäsen hintenanhalten.

V. Bakterien u. andere Mikroorganismen als Erreger abnormaler Reifungsvorgänge beim Käse; hierher gehört das Schwarzwerden der Käse, das Auftreten der roten Käseflecken, das Blähen der Käse. (Wien 1890. Verlag der k. k. landw. Ges.; Österr. Monatsschr. f. Tierheilk. u. Tierzucht 1891. Hft. 2; VNa. **5**. 259—61. 13/2.)

PROSKAUER.

Lucius L. van Slyke, *Analyse der Milch reifer und unreifer Kokosnüsse.* Der Vf. untersuchte die Milch von sechs unreifen Kokosnüssen u. die einer reifen Nuß und verglich die Zahlen mit den früher von HAMMERBACHER erhaltenen.

Analyse der Milch	Milch unreifer Nüsse						Milch einer reifen Kokosnus	Analyse von HAMMERBACHER
	1	2	3	4	5	6	7	8
Gewicht in Grammen	230,5	378,6	347	383,7	350	330	109,6	151,9
$D^{15,5}$.	1,0246	1,023	1,0223	1,023	1,0221	1,0215	1,044	1,0442
W. bei 60° Proz.	94,37	94,48	94,59	94,89	95,27	96,43	91,23	91,50
Asche „	0,575	0,635	0,675	0,611	0,658	0,602	1,06	1,19
Glykose „	4,58	3,83	3,45	4,06	4,36	3,56	Spur	—
Rohrzucker „	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	4,42	—
Albuminoide „	0,120	0,126	0,114	0,205	0,140	0,095	0,291	0,46
Fett „	0,084	0,100	0,138	0,131	0,145	0,120	0,145	0,07

Die Bestimmung der Albuminoide erfolgte nach der KJELDAHL'schen Methode und Multiplikation des N mit 6,25. Zur Bestimmung des W. wurde nur bei 60° C. getrocknet; bei höherer Temp. findet Entwässerung der Glykose statt. (AmCh. **13**. 130—31; JOHN HOPKINS Univ.)

BODLÄNDER.

Ohlsen, *Über Schlempemilch.* Milch von Kühen, welche mit Schlempe gefüttert waren, wechselt sehr in ihrer Zus. D. schwankte zwischen 1,030—1,03325, die Farbe war bläulichweiß oder weiß, die Rk. amphoter oder schwach alkalisch. Der Gehalt

an Rückstand	lag	zwischen	9,67—12,15%
an Fett	„	„	1,95— 3,63 „
an Zucker	„	„	3,24— 4,28 „
an Salzen	„	„	0,47— 0,75 „.

Letztere enthielten 13—21% Kalk. (Jahresber. d. Fortschr. u. Leist. auf d. Gebiete d. Hyg. **7**. Hygien. Inst. Rostock; VNa. **5**. 266.)

PROSKAUER.

Fjord, *Haltbarkeit pasteurisierter Zentrifugenmilch.* Die Verss. beziehen sich auf die durch Kochen haltbar gemachte Milch. Im Durchschnitte von fünf Verss. zeigte sich folgendes: 1. Die süfse Vollmilch gerann beim Kochen, an der Luft aufgestellt, in 6 Stdn. 2. Die entrahmte Milch (ohne nachfolgende Erhitzung) an der Luft in 7 Stdn. 3. Die auf 70° C. im Wasserbade erwärmte Magermilch hielt das Kochen noch aus: a. bei Hinstellen zur Abkühlung an der Luft in 15 Stdn.; b. bei schneller Abkühlung auf 25° C. im Wasserbade u. darauffolgendem Stehen an der Luft in 34 Stdn. 4. Die auf 70° C. im Pasteurisierungsapparate kontinuierlich erhitzte Magermilch hielt die Kochprobe aus: a. bei langsamer Abkühlung an der Luft (wie 3a) in 34 Stdn.; b. bei schneller Abkühlung (wie 3b) in 37 Stdn. Der Nutzen des Pasteurisierens bei nachfolgender rascher Abkühlung ist also handgreiflich. (Molk.-Ztg. 1890. Nr. 34; VNa. **5.** 279—80.) PROSKAUER.

Giovanni Mariani, *Kupfer im italienischen Käse.* Vf. hat eine grofse Anzahl Käseproben verschiedener Herkunft unters. und in allen harten Käsen schwankende Mengen von Kupfer gefunden. Weiche Käse enthalten höchstens Spuren davon. Das Kupfer stammt aus den bei der Bereitung angewandten kupfernen Gefäfsen, u. seine Menge steht in einer gewissen Beziehung zu der Zeit, während welcher die Milch oder das koagulierte Caseïn mit dem Metalle in Berührung geblieben ist, vielleicht auch mit der Acidität der Milch u. der Temperatur. Wie weit das Grünwerden der Käse damit zusammenhängt, läfst sich nicht genauer bestimmen. (Staz. **19.** 497—502. November 1890.) SACHSSE.

P. Vieth, *Mitteilungen aus dem Laboratorium der „Aylesbury-Dairy-Company" in London.* Im Jahre 1890 wurden 22 670 Proben im Laboratorium untersucht, darunter 20 635 Proben Milch, 1188 Proben Rahm, 586 Magermilch, 40 Buttermilch, 3 Molken, 165 Butter u. Butterfett, 29 Wasser u. 24 andere Artikel. Die durchschnittliche Zus. der Milch hat während der zehn Jahre seit Errichtung des Laboratoriums nur geringe Schwankungen gezeigt; der niedrigste Jahresdurchschnitt für die Trockensubstanz betrug 12,80% (im Jahre 1881) u. der höchste (1885) 13,06%. Die Zus. der Milch im Jahre 1890 lag für D^{15}. bei 1,0319—1,0324, die Trockensubstanz 12,63—13,07%, das Fett 3,53—3,94%. Vf. teilt ferner mit, in welcher Weise die Beamten kontrolliert werden, welche Milch an die Kunden abliefern. Während die Proben vor der Ablieferung der Milch 12,57—12,94, Mittel 12,76%, u. während der Ablieferung 12,68—13,08%, im Mittel 12,88% Trockensubstanz enthielten, betrug letztere nach der Ablieferung 12,74—13,18%, im Mittel 12,92%. — Vor u. nach der Ablieferung untersuchter einfacher Rahm ergab 46,0—50,5, im Jahresdurchschnitte 48,3% Fett, resp. 45,3—50,4, im Jahresdurchschnitte 48,4% Fett. Doppelrahm besafs einen Fettgehalt von 51,8—55,9, durchschnittlich 53,8% Fett. Die Analyse von 51 Proben sog. Devonshire-Rahm oder Clotted-Cream gab folgende Resultate:

Wasser	29,18—41,80	Mittel 35,16%
Fett	51,19—64,66	„ 58,35 „
Proteïn, Zucker .	5,17— 6,59	„ 5,97 „
Asche	0,45— 0,60	„ 0,52 „.

Mittels der Zentrifuge von BURMEISTER u. WAIN vorgenommene Entrahmungen lieferten Magermilch, welche in überwiegender Mehrzahl 0,4% Fett enthielt. Andere Magermilchen enthielten:

Trockensubstanz .	10,52—11,66	Mittel 11,03%
Fett	1,24— 2,26	„ 1,60 „
D.	1,0335—1,0360	„ 1,0350.

Von neuem untersuchte Butterproben zeigten folgende Zus.:

	In London fabrizierte Butter (24 Proben)			Französ. Butter (45 Proben)		
Fett	82,97—89,62	Mittel	86,80 %	82,83—86,50	Mittel	84,54 %
W.	7,85—14,11	„	11,21 „	11,63—15,57	„	13,86 „
Sonstige Bestandteile .	0,26— 1,30	„	0,54 „	1,05— 2,17	„	1,51 „
NaCl	0,41— 2,36	„	1,45 „	0,02— 0,16	„	0,09 „
Flüchtige Fettsäuren (WOLLNY)	25,3 —30,0	„	27,6 ccm	25,6 —30,8	„	28,7 ccm.

	Schleswig-Holsteinsche Butter (22 Proben)			Dänische Butter (5 Proben)		
Fett	80,38—87,63	Mittel	84,33 %	80,66—85,63	Mittel	83,44 %
W.	10,49—16,26	„	12,99 „	12,03—15,62	„	13,59 „
Sonstige Bestandteile .	0,86— 2,82	„	1,23 „	0,94— 1,18	„	1,08 „
NaCl	0,73— 2,16	„	1,45 „	1,16— 2,55	„	1,89 „
Flüchtige Fettsäuren (WOLLNY)	21,3 —30,7	„	27,7 ccm	27,3 —29,9	„	28,8 ccm.

In vier Fällen ergab die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren Resultate, welche als abnorm bezeichnet werden müssen, da sie 24,2, 23,7, 22,0 u. 21,3 ccm Natronlauge betrug; auch diese Proben fielen in den Monat Oktober. Auch Butterfett, welches von der Milch der auf dem Gute der Aylesbury-Dairy-Comp. bei Horsham gehaltenen Kühen entstammte, gab abnorm niedrige Werte (**90.** II. 722). Eine Verminderung der flüchtigen Fettsäuren wurde in einer Butter gefunden, welche vor mehr als zehn Jahren in Gefäfse gefüllt war, um die Wirk. eines Präservierungsmittels zu erfahren:

Glasgefäfs untere Schicht	26,2 ccm	Zehntelnormalalkali	Steingutgefäfs	25,7 ccm
Glasgefäfs obere Schicht	25,6 „	„	„	21 „.

Die oberen Schichten im Glasgefäfse waren ranzig, im Steingutgefäfse mit Schimmel bedeckt.

Milchpulver, angeblich in der Schweiz hergestellt, bestand aus:

Wasser	5,8 %	Proteïn	29,9 %, Asche
Fett	2,4 „	Zucker	56,1 „.

Das Präparat war demnach aus sehr fettarmer Magermilch, wahrscheinlich unter Zusatz von Milchzucker, dargestellt. Zwei neue Milchpräservierungsmittel erwiesen sich als Borsäurepräparate, das eine enthielt aufserdem Salicylsäure. (MZ. **20.** 69—71. 24/1. [16/1.] London.) PROSKAUER.

Safranfälschungen, Dieselben zerfallen wesentlich in drei Gruppen: 1. Man extrahiert echte Narben mit A. und färbt sie künstlich wieder auf; 2. man benetzt Safran mit Honig, Sirup oder Glycerin und versetzt ihn dann mit spez. schweren Salzen; 3. man vermischt Safran mit anderen, meist auch aufgefärbten Pflanzenteilen. Eine Beimischung von Griffeln, solange diese nicht dunkel gefärbt oder im Übermafse vorhanden sind, vermindert wohl den Wert, ist aber nicht als Fälschung zu bezeichnen. Die erste Art der Fälschung wird in der Weise ausgeführt, dafs man gute Narben mit A. teilweise auszieht u. sodann mit einem Farbstoffe auffärbt. Der alkoh. Auszug wird verdampft, mit einer geringen Menge Dinitrokresol u. Calendula oder Carthamusblütenpulver gemischt, völlig getrocknet und mit wenig Glycerin verrieben. Das Gesamtgewicht wird etwa auf das Doppelte der angewandten Narben gebracht. Das mikr. Bild der Narben zeigt, in Öl betrachtet, nicht die charakteristischen Farbstoffkörperchen, während in dem Pulver neben Zellfragmenten formlose Klümpchen in Menge vorhanden sind. Die Rk. mit H_2SO_4 pflegen beide Sorten, wenn auch viel schwächer, zu geben; aufserdem färben sie Wasser viel schneller, aber geringer.

Einige mit Mineralstoffen beschwerte Muster ergaben: I. 60,0 Safran, 11,0 Honig, 29,0 $BaSO_4$; künstliche Auffärbung, unter der Lupe krystallinischer Überzug bemerkbar. — II. 60,0 Safran, 14 Borax, 11,3 Na_2SO_4, 10,1 KNO_3, 0,1 NaCl, 3,14 NH_4NO_3. Künstlich gefärbt, beim Zusammendrücken klebend, nicht elastisch. Asche 26,4%. Aufguſs alkal. Rk. mit H_2SO_4 matt, bald rötlich. — III. 20 Safran, 80 Surrogat, bestehend aus zerschnittenen kleinen Halmen, mit Sirup getränkt und mit K_2SO_4 beschwert; Asche 43,5%. — IV. Safran mit Na_2SO_4 beschwert; Asche 17%. — V. Safran mit Glycerin getränkt und mit K_2CO_3 beschwert; Asche 24,7%. (Drog. Ztg. 1890. Nr. 24; VNa. **5**. 294.) PROSKAUER.

Bernhard Fischer, A. Sartori u. G. Runschke, *Fälschungen in Deutschland.* (Jahresber. d. städt. Unters.-Amtes Breslau.) (Forts. v. **91**. I. 340). Vff. erörtern die Frage, unter welchen Umständen Butter wegen schlechten Geschmackes zu beanstanden sei, ohne jedoch positive Vorschläge zu machen. Verfälschung von Butter mit fremden Fetten kamen selten vor. — *Margarine* war in keinem Falle mit mehr als 4% Naturbutter vermischt, wohl aber in mehreren Fällen mit Baumwollsamenöl. — *Kokosnuſsbutter* ergab folgende Daten: D_{100}. 0,870; F. 26°; 0,01% Asche, Spuren NaCl u. 0,311% Säuregrade. — *Milch.* Eine Probe mit hohem Gehalte. 0,985% Asche enthielt 0,2% Na_2CO_3 u. 5,66% Fett. Als Kuriosum erwähnen Vff. eine Milch von D. 1,010 u. 21,46% Fett, infolge Rahmzusatzes. — Als Minimalgrenze für den Gehalt an Trockensubstanz u. Fett in Vollmilch nehmen Vff. für Breslau 12—13%, resp. 2,8% an, verhehlen sich aber nicht, daſs Fälscher bessere Milch nach Prüfung mittels des Aräometers die Milch auf diese Minimalzahlen einstellen können. Die Entscheidung, ob eine Streckung mit W. stattgefunden hat, führen Vff. durch Bestimmung von D. des Serums herbei nach spontaner Säuerung der Milch. Forts. folgt. (RFa. **5**. 111—14. Breslau. Städt. Unters.-Amt.) HEFELMANN.

A. Nantier, *Fälschungen von Frankreich. Natronsalpeter* wird zuweilen mit 5—50%, ja sogar bis zu 85% mit fremden Salzen, Na_2SO_4 u. NaCl, vermischt; gewöhnlich überschreitet der Zusatz jedoch 5—6% nicht, da man den N-Gehalt nicht unter 14% herabdrücken will. — Vf. fand in einigen Proben klein krystallisierten $NaNO_3$ bis zu 50% eines sehr weiſsen, durchsichtigen, unfühlbaren Sandes, dessen Ggw. dem Auge völlig entging. (RFa. **5**. 114.) HEFELMANN.

Pierre Apéry, *Fälschungen in der Türkei.* Bei der Untersuchung von zwei *Weinsteinpräparaten* fand Vf. in der einen Probe eine Verfälschung mit invertiertem Zucker, in der anderen dagegen beträchtliche Mengen stärkeführender Substanz, vermutlich Cerealienmehl. In der ersten Probe waren auch vereinzelte Stärkezellen nachzuweisen. Vf. ist der Ansicht, daſs beide Präparate desselben Ursprunges sind, u. daſs in dem ersteren sich die Stärke im Laufe der Zeit unter der Einw. der Feuchtigkeit in Zucker verwandelt habe. (? D. Ref.) (RFa. **5**. 115.) HEFELMANN.

Mineralogische und geologische Chemie.

Otto Meyer, *Bemerkungen über Phosphatlager in den Vereinigten Staaten.* Vf. teilt Wahrnehmungen mit, die er auf einer längeren Reise zur Besichtigung und Unters. von Phosphatlagern in Florida und Süd-Carolina gesammelt hat. — 1. *Süd-Carolinaer Phosphate.* Das in der Nähe von Charleston gelegene Phosphatwerk verarbeitet die Phosphate, Thon mit eingebetteten Phosphatknollen, in sehr primitiver Weise. Die Phosphatknollen werden mit Spaten, Schaufel und Pickaxt herausgearbeitet, gesammelt, gewaschen u. auf Holzscheiten, die in Brand gesetzt werden, getrocknet. Ähnlich gewinnt man die Fluſsphosphate bei Beaufort, welche das Exportmaterial in erster Linie bilden. Der Coosawfluſs soll das beste Phosphatfeld der Welt sein u. 107 000 t jährlich liefern. — 2. *Floridaphosphate.* Dieselben dürften

mit der Zeit mit den Süd-Carolinaphosphaten in wirksame Konkurrenz treten. a. *Felsphosphate* (rock phosphates). Enthalten nicht selten 75—80% Ca_3PO_4, aber oft 6% oder mehr $Fe_2O_3 + Al_2O_3$. Der P_2O_5-Gehalt wechselt im allgemeinen sehr. — b. *Knollenphosphate* (nodule phosphates). Enthalten durchschnittlich 60—70% Ca_3PO_4 u. 2% $Fe_2O_3 + Al_2O_3$; kommen namentlich in sehr ausgedehntem Maſse bei Bartlow u. Fort Meade in Polk County vor. — c. *Fluſsphosphate* (river phosphates). Typisch für das Bett des Peace River. Werke bei Arcadia u. Solfo Springs. — d. *Knochenphosphate* (bone phosphates). Lager von vorzüglicher Qualität auf der Insel Terraceia an der Mündung des Manatee-River u. anderwärts. — e. *Weichphosphate* (soft phosphates). Vf. fand solche mit 63 u. 70% Ca_3PO_4. — Die Förderung und die Verschickung von Floridaphosphaten ist heute noch nicht sehr bedeutend, jedoch scheint es, daſs die zukünftige Produktion als eine sehr groſse angesehen werden muſs. Die Frage, ob durch geologische Erwägungen nicht praktische Winke für die Unters. floridanischer Phosphatlager zu gewinnen sei, hält Vf. für offen, da eine reguläre geologische Erforschung des Gebietes noch nicht durchgeführt ist. Die Natur der Halbinsel hat seitens verschiedener Geologen eine sehr verschiedenartige Deutung erfahren. Vf. fand vielfach Steinkerne von Muscheln, Muschelschalen dagegen niemals. Nicht selten sind Gaumenplatten, Schwanzstacheln etc. von Myliobates u. namentlich Zähne von Lamna u. Carcharodon, deren Schmelz der F-Gehalt des Phosphates, nach Ansicht des Vfs., vornehmlich entstammt. (ZAng. 1891. 111—14.) HEFELMANN.

Alfred N. Seal, *Ozokerit von Utah.* Das Material hat dunkelbraune Farbe, wachsartige Konsistenz u. blätterige Struktur, F. 53—55°. D. 0,9285. Durch Behandlung mit h. A. lieſs sich ein rein weiſser, fester Körper von einem gefärbten Rückstand extrahieren. Die Menge des weiſsen Körpers betrug mindestens 60%; er enthält 85,45% C und 14,50% H, ist, da er Brom in CS_2-Lsg. nicht addiert, eine gesättigte Verb. u. gegen konz. Säuren sehr widerstandsfähig, also ein Paraffin. Die in Benzollsg. vorgenommene kryoskopische Best. des Molekulargewichtes führte zu den Werten 233—280; das würde der Formel $C_{18}H_{38}$ entsprechen, während die Zers. u. F. auf die Formel $C_{25}H_{52}$ schlieſsen lassen; wahrscheinlich ist, vorausgesetzt daſs der Körper überhaupt ein einfacher ist, eine dazwischen liegende Formel die richtige. — Der rohe Ozokerit wird durch H_2SO_4 stärker angegriffen als die weiſse Substanz und enthält deshalb wahrscheinlich daneben Olefine. Als Rückstand der Reinigung wurde eine gelbe ölige Substanz vom F. 40° gewonnen, die in A. weniger l. ist als der weiſse KW-stoff.; dieser Körper ist wahrscheinlich ein Olefin. (Proceedings of the chemical Sektion 2. 78—82; Univ. of Pennsylvania, Juni 1890.) BODLÄNDER.

Carl Schmidt, *Das „Eisenwasser" von Barkowtschina.* D^{18}. des W. betrug 1,000463. 1 Million Gramm W. enthielten:

K	3,72 g	Chlor	5,00
Na	5,09 „	N_2O_5	2,52
Ca	74,26 „	halbgeb. CO_2	241,05
Mg	19,18 „	SiO_2	13,17
Fe	3,73 „	Gesamtrückstand	412,95
SO_3	1,69 „.		

Diese entsprachen:

K_2SO_4	3,69	$Ca(HCO_3)_2$	267,27
KCl	2,04	$Mg(HCO_3)_2$	101,02
NaCl	6,66	$Fe(HCO_3)_2$	10,65
$NaHCO_3$	4,53.		

Im Vergleiche zur Pyrmonter u. Driburger Trinkquelle enthält das obige W. siebenmal weniger Eisen; die Summe der gelösten Mineralbestandteile ist im Pyrmonter

W. 6,75, im Driburger W. 8,88 mal so hoch als im Barkowtschinawasser. Das letztere ist mithin nur als ein eisenreiches Quellwasser zu bezeichnen. (PRu. **30.** 81—83. Februar.) PROSKAUER.

Carl Schmidt, *Die Thermen von Saniba.* NW.-Abhang des Kasbek 42° 40′ n. Br., 44° 36′ östl. L. von Greenwich, beim Genaldon-Gletscher, am linken Ufer des aus dem Gletscher entspringenden Genaldon-Baches, ca. 8000 Fuſs Meereshöhe. Von den fünf Thermalquellen werden zwei als Heilquellen benutzt. Die Therme I hatte eine Temp. von 55° C., II 50°, III 48,8°, IV 51,3° C. Es wurde gefunden in 1 Million Gramm W. der:

	Therme I	II		Therme I	II
D^{55}	1,00538	1,00603	Chlor	3526,05	3797,33
Rb	3,22	3,46	Brom	2,93	2,94
K	285,64	307,96	SO_3	87,24	92,64
Na	2122,20	2179,9	CO_2 der Dicarbonate	688,32	842,38
Ca	279,77	294,19	SiO_2	11,70	31,02
Mg	51,90	137,77	P_2O_5	0,30	0,41
Fe	7,59	4,84	Summe d. Mineralbest.	7209,45	7865,66

(PRu. **30.** 50—53.) PROSKAUER.

C. Schmidt, *Süſswasser-See der Insel Kildin.* 69° 18′ bis 30′ nördl. Br., 34° 2′ bis 30′ östl. L. von Greenwich, Murmanenküste, 20 Werst östl. von der Mündung der Kolabucht ins Eismeere. Das Binnenseewasser ist ein Gemenge von 1 Tl. Eismeerwasser mit ca. 13 Tln. Schnee-, Regen- u. Quellwasser; in dem W. leben Dorsche. 1 Million Gramm Kildin-Brunnenseewasser, verglichen mit dem Eismeerwasser an der Murmanenküste enthielten:

Kalium u. Rubidium	27,51	323,7	71939,25 g Eismeerwasser enthalten d. gleichen Mengen Chlor wie 1 Million Gramm Kildinseewasser.
Natrium	760,68	10 791,9	
Calcium	61,69	402,4	
Magnesium	103,02	1261,5	
Eisen	3,01	1,0	
Chlor	1385,55	19260,0	
Brom	Spur	46,7	
SO_3	168,57	2269,5	
P_2O_5	2,20	11,5	
CO_2 der Dicarbonate	88,64	38,0	
SiO_2	2,84	17,6	
Sauerstoff äq. SO_3, P_2O_5, CO_2	50,06	462,1	
Summe der Mineralbestandteile	2653,77	3488,39	
D.	1,00195	1,02659	

Vf. vergleicht die Anpassungsfähigkeit anderer Seefische mit der des Dorsches in einem W. bis zu dem hier vorliegenden Verdünnungsgrade des ursprüngl. Meerwassers. Die Salzwasserbecken Mittelasiens, östlich vom Caspi u. Ural, verhalten sich umgekehrt wie der Kildinsee, sie werden stetig salzreicher, u. die Süſswasserfauna paſst sich allmählich dem zunehmenden Salzgehalte an. Das Kildinseewasser hat die Zus. des Ostseebuchtenwassers nahe der Mündung groſser Süſswasserströme, z. B. des finnischen Meerbusens ca. 10 km östlich von Kronstadt. (PRu. **30.** 33—35. 50—51. Januar.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

Edward Hart und **Stuart Croasdale,** *Eine neue Methode zur Titerstellung der in der Alkalimetrie und Acidimetrie angewandten Lösungen.* Die Vff. lösen reines

mehrfach umkrystallisiertes Kupfervitriol in W., elektrolysieren die Lsg., wägen das ausgeschiedene Kupfer und berechnen daraus die Menge der freigewordenen H_2SO_4; die letztere wird als Ausgangslsg. für die Titerstellung verwandt. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit der Kupfervitriollsg. wird dieselbe mit etwas neutralem Kalium- oder Natriumsulfat versetzt. (JACh. **4**. Teil 4; ChN. **63**. 93—94.) BODLÄNDER.

H. Schlichter, *Prüfung von Textilfasern und -fabrikaten.* Die mikroskopische Untersuchung bildet nicht das einzige Mittel, Textilfasern etc. zu bestimmen. Das für diese Zwecke zu benutzende Mikroskop ist mit einem Mikrometer zum Abmessen der Fasern versehen. Zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes der Faser mufs ein Trockenapparat verwendet werden, in dem die zu untersuchende Substanz in heifser Luft von 108° C. aufgehängt ist, wobei ein kontinuierlicher Luftstrom durch den Apparat geht. Über der Heifsluftkammer ist eine chemische Wage angebracht, wodurch man die Substanz wägen kann, während sie im Apparate ist.

Die erste Probe, welche man mit dem Gewebe anstellt, ist die Unters. einiger einfacher Wasserpräparate. Die Fibrinfasern aller Seidenarten sind gleichförmig, sie besitzen entweder homogene Struktur oder zeigen longitudinale Linien. Die Fasern von tierischer Wolle oder Haar zeigen an ihrer Oberfläche charakteristische Schuppen oder ein zentrales Mark. Die Pflanzenfaser ist durch ihr Lumen, sowie das Fehlen der für Wolle u. Seide entscheidenden Merkmale charakterisiert. Da die angeführten Proben nicht in allen Fällen genügen, prüft man mit chemischen Agenzien. Tritt bei Anwendung kalter, konz. H_2SO_4 sofortige Lsg. ein, so ist Seide oder Pflanzenfaser vorhanden, während bei langsamer Lsg. u. Zurückbleiben von Schuppen Wolle oder Haar vorliegt. In kalter, konz. HCl l. sich echte Seide, dagegen die anderen Fasern, wie Tussahseide, nicht. Beim Kochen eines Faserngemisches mit 10%iger Alkalilsg. u. nachherigem Auswaschen bleibt Pflanzenfaser ungelöst. Auf Tussahseide prüft man durch Kochen mit konz. HCl, wobei bei Ggw. derselben deutlich charakterisierte Faserteile mit scharfen Enden, die oft longitudinal verlaufen, zurückbleiben.

Zur quantitativen Bestimmung der Bestandteile wird nach Ermittelung des Feuchtigkeitsgehaltes in sehr verd. HCl zur Entfernung der Farbstoffe gekocht. Seide wird von Wolle durch Kochen mit konz. HCl — worin sich Seide l. — getrennt, Wolle von Pflanzenfasern durch Kalilauge. Sind alle drei Faserstoffe zugegen, so l. man Wolle u. Seide in Kalilauge, wobei die Pflanzenfaser zurückbleibt. Seide u. Pflanzenfaser werden in verd. H_2SO_4 gelöst, wobei die Wolle bestimmt wird. Die Seide findet man aus der Differenz.

Die Bestimmung der Natur der einzelnen Fasern geschieht mikroskopisch. Von den Pflanzenfasern unterscheidet sich Baumwolle durch ihre platte Gestalt, das deutlich erkennbare Lumen, sowie das korkzieherähnliche Aussehen. Flachs dagegen zeigt runde oder polyedrische Querschnitte. Hanf ist dem Flachs ähnlich. Während der letztere immer Protoplasma enthält, das durch H_2SO_4 nicht zerstört wird, ist dies beim ersteren nicht der Fall. Beide Fasern können durch Behandeln mit 75%ig. H_2SO_4 unterschieden werden, doch ist dies nur bei ungefärbten Geweben möglich. Echte Seide kann von den Tussahseiden durch ihren geringen Durchmesser, das Vorhandensein longitudinaler Linien, die gleichförmige Stärke der Fasern unterschieden werden. Zur Bestimmung der Dicke des Durchmessers behandelt man die Probe mit Kalilauge, wodurch kleine Teile von völlig ursprünglicher Struktur entstehen.

Die Schafwolle hat verschiedene Varietäten: 1. grobe Wolle mit dickem Mark; 2. Landwolle mit feineren Fasern; 3. Mischlingswolle mit starken u. langen Fasern, Fehlen des Markes; 4. Merinowolle, feine, dünne, gleichmäfsige Fasern ohne Mark mit charakteristischen Schuppen. Angorawolle besteht aus einer Mischung feiner Wolle u. grober Haare. Das Haar ist durch das dicke Mark, das allmählich und

gleichmäßsig dünner wird, charakterisiert. Um die Struktur der schwarzen Alpakkawolle zu erkennen, muſs man mit 60%ig. H_2SO_4 erwärmen. Die Vicunawolle enthält keine Schuppen. Das Kameelhaar besteht aus Wolle u. Haar, die beide durch ihre Markzellen oder -röhren charakterisiert sind.

Der natürliche Farbstoff ist für Pflanzenfasern u. Seide nur von untergeordneter Bedeutung, wenn es sich um die Feststellung handelt, ob eine Braunfärbung natürlich oder künstlich ist. Man behandelt das Objekt mit kalter Natron- oder Kalilauge, um Quellung hervorzurufen, u. entfernt die sonst am Mikroskop mit ABBÉ'scher Beleuchtung benutzten Diaphragmen. War die Färbung künstlich, so erscheint die Faser als homogener, gleichmäſsig gefärbter Körper; bei natürlicher Färbung zeigt sich der Farbstoff in gewissen Teilen. Eine besondere Methode erfordert die Prüfung von Shoddy. Nachdem auf Pflanzenfasern geprüft ist, zerschneidet man ein möglichst groſses Stück nach dem Wägen u. zerkleinert dasselbe im Mörser; dann wägt man wieder. Ein Teil der Fasern wird mikroskopisch untersucht. Die Kennzeichen für Shoddy sind: die Ggw. von verschieden gefärbten Wollfasern, von beschädigten Fasern, von teilweise gefärbten Pflanzenfasern, von kleinen Wollteilchen mit bürstenförmigen Enden; das Fehlen der Epidermis der Wollfasern. Zur Erkennung dieser Prodd. sind zahlreiche Bestimm. erforderlich, u. rechnet man dann, wie folgt: es ist a das ursprüngliche Gewicht, b dasjenige der zerrissenen Stücke, a—b das der weggeflogenen Fasern; die Menge des Shoddy, gefunden durch mikroskopische Schätzung in den weggeflogenen Fasern $\frac{1}{x}$ des Gesamtbetrages derselben u. das Verhältnis der Pflanzenfasern in den letzteren zu den Pflanzenfasern in den abgerissenen Teilen 1 : m, so ist das Gesamtgewicht des Shoddy:

$$\frac{a-b}{x} + m\,\frac{a-b}{x} = \frac{a-b}{x}\,(1+m).$$

(CBl. f. Textilind.; JB. 1890. 249; VNa. **5**. 366—68.) PROSKAUER.

W. Tate, *Der Nutzen einiger Reaktionen auf trockenem Wege bei der qualitativen Analyse.* Zusammenstellung einiger bekannter, in den gewöhnlichen Gang der qualitativen Analyse eingeschalteter Lötrohrrkk. (ChN. **63**. 86—87.) BODL.

W. Kisch, *Zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes.* Vf. hat die früheren Unterss. von J. KÖNIG (ZA. **19**. 259) über diesen Gegenstand wieder aufgenommen, um die expeditive Methode von L. W. WINKLER (**88**. 1590; **89**. II. 396) einer Nachprüfung u. Vergleichung mit den Verss. von BUNSEN-TIEMANN, MOHR u. SCHÜTZENBERGER-RISLER zu unterziehen. WINKLER's Methode ist in den Werken von TIEMANN u. GÄRTNER: Die chemische u. mikroskop.-bakteriol. Unters. d. W., u. J. KÖNIG: Chem. der menschl. Nahrungsmittel, noch nicht erwähnt. — Die ausführlichen kritischen Unterss. führen zu dem Ergebnisse, daſs die WINKLER'sche Methode dieselben Resultate liefert, wie die Methoden von MOHR u. SCHÜTZENBERGER-RISLER, daſs dagegen die Werte der gasvolumetrischen Methoden niedrigere sind. Die nach letzterer erhaltenen Zahlen bleiben sogar unter den von BUNSEN berechneten zurück, obwohl die BUNSEN'schen Absorptionskoeffizienten als zu niedrig betrachtet werden. Die Ursache dieses zu niedrigen Ergebnisses vermochte Vf. nicht aufzufinden. — Die vergleichende Unters. lieferte weiterhin den Beweis, daſs die WINKLER'sche Methode allen anderen Verfahren wegen der sicheren und leichten Ausführung vorzuziehen und deshalb in erster Linie für die Bestimmung des in W. gel. O zu empfehlen ist. (ZAng. 1891. 105—8. Münster i. W. Agrikulturchem. Vers.-Stat.) HEFELMANN.

J. König, *Die Schützenberger'sche Methode der Sauerstoffbestimmung.* Bei diesem Verfahren läſst man den im W. gel. O auf eine überschüssige Menge von gel. indigweiſsdisulfonsaurem Na einw., welches dadurch teilweise in indigblaudisulfonsaures

Na umgewandelt wird. Letzteres wird durch eine titrierte Lsg. von hydroschwefligsaurem Na wieder zu indigweifsdisulfonsaurem Na reduziert. — Früher hatte Vf. (ZA. **19**. 259) verhältnismäfsig niedrigere Zahlen nach obiger Methode, und es stellte sich heraus, dafs die Ursache der abweichenden Resultate in der verschiedenen Beschaffenheit des verwendeten Indigokarmins lag, das nach den Verss. von C. H. Wolff (ZA. **23**. 29) in seinem Gehalte an Indigotin zwischen 79,08 und 91,58$^0/_0$ schwankt, wenn man v. Bayer's Indigotin als 100$^0/_0$-ig setzt. Tiemann u. Preusse hatten, entgegen den früheren Angaben Vfs., gefunden (B. **12**. 1768), dafs die Schützenberger'sche Methode mit der Bunsen'schen und der Mohr'schen gleiche, bez. annähernd gleiche Resultate ergebe, und Tiemann hatte in seinem Buche: Unters. d. Wassers 1889. 309—10, die vom Vf. und C. Krauch (loc. cit.) bei dem gasvolumetrischen Verfahren erhaltenen Resultate aus einer Fehlerhaftigkeit der Untersuchungsweise erklärt. Vf. weist diesen Tadel energisch zurück, da er früher selbst auf die Fehlerquellen der Bunsen'schen und Mohr'schen Methode aufmerksam gemacht habe, und verweist bez. der bei der Schützenberger'schen Methode früher erhaltenen zu niedrigen Resultate auf die oben erwähnten Beobachtungen hin. — Bei Anwendung der Schützenberger'schen Methode zur Bestimmung des in W. gel. O ist daher in erster Linie ein gehaltreiches und reines Handelsindigotin zu verwenden. Zusatz einer gröfseren Menge von Indigolsg. bei Anwendung eines minderwertigen Indigotins hebt diese Fehlerquelle nicht auf, da dann schmutzige Färbungen den scharfen Farbenumschlag von Blau in Gelb, bez. Weifsgelb verdecken. (ZAng. 1891. 108—10. Münster i. W.) Hefelmann.

G. Denigès, *Nachweis von freiem Chlor und von Chloriden bei Gegenwart von Bromiden und Jodiden.* Vf. hat hierzu vor einiger Zeit (**90**. II. 891) eine Methode angegeben, nach welcher das freie Chlor in Hypochlorit, bez. das freie Brom in Hypobromit umgewandelt u. diese Salze mit einer wss. Anilinlsg. zusammengebracht wurden, wobei das Hypochlorit an dem Eintritte der rotvioletten, das Hypobromit an dem Eintritte der gelborangenen Färbung erkannt werden konnte. Schärfere Resultate erhält man mit Anilinphenol. Man bereitet dieses Reagens, indem man in 1 l W. 40 g Phenol u. 5 ccm Anilin l. Erhitzt man einige Kubikzentimeter dieser Fl. bis nahe zum Sieden und setzt dann stark alkal. gemachte Spuren von Hypochlorit hinzu, so erhält man eine schön blaue Färbung. Taucht man in eine chlorhaltige Atmosphäre einen mit Natronlauge befeuchteten Glasstab, so bildet sich hinreichend Hypochlorit, um die blaue Farbenreaktion deutlich zu geben. (BPar. [3.] **5**. 66—68. 20/1.) Sachsse.

Frank X. Moerk, *Nachweis der Hypophosphite.* Zum Nachweis von Hypophosphiten in sehr verd. Lsgg. dient nach Millard (**89**. I. 390) die Blaufärbung, welche eine saure Lsg. von Ammonmolybdatlsg. aus Zusatz von etwas SO_2 verursacht, und eine analoge Rk. mit Wolframatlsg. Bei Ggw. von Zinnchlorür ist nur die Wolframatrk. anwendbar, die man ausführt, indem man zur Lsg. einen Krystall Natriumsulfit und ein der Lsg. gleiches Volum 1$^0/_0$ige Natriumwolframatlsg. zufügt u. erwärmt. Mit Ammoniummolybdat giebt $SnCl_2$ auch in Abwesenheit von Hypophosphiten Blaufärbung. Dasselbe ist der Fall bei Anwesenheit von Thiosulfat und von H_2S; sind diese beiden Körper zugegen, so zerstört man sie durch Erhitzen mit Säuren. — Die Anwesenheit von Chloraten verhindert das Auftreten der Blaufärbung; man zerstört die Chlorsäure durch Zusatz von festem Na_2SO_3 zu der mit der Wolframatlsg. versetzten u. mit HNO_3 angesäuerten Fl., bis der Geruch nach SO_2 verschwunden ist. In diesem Falle werden die Hypophosphite durch die Chlorsäure oder das abgespaltene freie Chlor nicht oxydiert, und es tritt beim Erwärmen Blaufärbung ein. (Vgl. **89**. II. 553.) (AmPh. Dez. 1890; PTr. [3.] **1078**. 738—40.) Bodländer.

Max Mauermann, *Titrieranalytische Bestimmung des Phosphors in Stahlproben.*

Man l. den mit reinem W. gut ausgewaschenen Nd. von phosphormolybdänsaurem Ammon in gemessenem verd. NH_3 auf und titriert den Überschufs an NH_3 mittels H_2SO_4 u. Corallin als Indikator zurück. Zur Titerstellung geht man von 2 g Stahl aus, dessen Phosphorgehalt man gewichtsanalytisch festgestellt hat, u. den man auf gleiche Weise wie die zu untersuchenden Proben in Lsg. bringt und auf den Phosphorgehalt nach der beschriebenen Methode untersucht. Die Methode soll viel genauer (? Ref.) sein als die gewichtsanalytische und sehr rasch ausführbar. (St. **11.** 238—39. Bismarckhütte, Oberschlesien.) BODLÄNDER.

M. A. von Reis, *Zur Bestimmung von Kupfer im Eisen.* Zur Ausfällung kleiner Mengen Kupfer aus saurer Lsg. dient zweckmäfsig statt H_2S die vom Vf. für die Arsenbestimmung (**89.** II. 379) empfohlene Lsg. von sulfocarbonsaurem Ammon. Dieselbe ist bequemer herzustellen als H_2S, der Nd. bildet sich sofort, kann nach 15 Minuten abfiltriert werden u. geht nicht so leicht trübe durch das Filter; beim Glühen liefert er leicht reines CuO. — Man l. 10 g Eisen in ziemlich konz. HCl, fügt, um alles Cu in Lsg. zu bringen, H_2O_2 hinzu, kocht zur Zerstörung des Überschusses davon, reduziert mit Natriumhypophosphitlsg., setzt das sulfocarbonsaure Ammon zu und filtriert mit W., welches etwas HCl und sulfocarbonsaures Ammon enthält. Letzteres wird am besten im dunkeln Glase gegen Licht u. Luft geschützt aufbewahrt u. hält sich dann sehr lange. (St. **11.** 238.) BODLÄNDER.

Fritz Völler, *Über Indigobestimmung.* Eine neue Methode zur Bestimmung des Indigoblau im Handelsindigo gründet Vf. auf die Ermittelung des N-Gehaltes in der nach BERZELIUS' Verfahren gereinigten Probe. BERZELIUS fand nämlich, dafs aufser Indigoblau u. Mineralbestandteilen im unverfälschten Indigo noch Indigleim, Indigbraun u. Indigrot vorkommen. Von diesen läfst sich der Indigleim mit verd. Säuren ausziehen, HCl u. Essigsäure, Indigbraun durch Alkali u. Indigrot durch A. und h. W. Der so gereinigte Indigo enthält nun immer noch SiO_2 und andere in Säuren u. Alkalien unl. Bestandteile, welche nach dem Verfahren von BERZELIUS dem Indigogehalt zu Gute kommen. — Den nach der Reinigung im GOOCH'schen Tiegel erhaltenen ziemlich reinen Indigo unterwirft Vf. der Aufschliefsung mit konz. H_2SO_4 u. etwas Hg nach KJELDAHL u. multipliziert die ermittelte Zahl für N mit dem Faktor 9,36, um den Indigogehalt der Probe in Prozenten zu erhalten. — Reiner Indigo, durch Sublimation aus dem nach BERZELIUS gereinigten Indigo gewonnen, ergab bei Berechnung aus dem N-Gehalt 99,85 % Indigoblau. Die Methode lieferte in mehreren Verss. gut übereinstimmende Resultate. (ZAng. 1891. 110—11. Barmen. Labor. d. Vf.s.) HEFELMANN.

O. Henzold, *Zur Wasserbestimmung in der Butter.* Vf. verfährt zur Bestimmung des W. in der Butter so, dafs 20 g Bimsstein in einer mit Glasstab versehenen Schale abgewogen u. dann 10—12 g Butter hinzugefügt werden. Die Schale wird im Trockenkasten, um die Butter zunächst vom Bimsstein aufsaugen zu lassen, unter häufigem Umrühren mit dem Glasstabe stehen gelassen u. dann 2 Stdn. lang bei 100° getrocknet. Das Trocknen im Kolben dauert bedeutend länger; nach 2 Stdn. ist mit Hilfe des Bimssteines sämtliches W. ausgetrieben. (MZ. **20.** 71—72. Kiel. Milchwirtschaftl. Vers.-Stat.) PROSKAUER.

W. Lawrence Gadd und **S. Lees**, *Notiz über die Bestimmung von Fett.* Die Vff. beschreiben eine einfache Vorrichtung, durch die verhindert wird, dafs ein im SOXHLET'schen Apparat zu extrahierendes sehr feines Pulver durch den abfliefsenden A. aufgerührt wird u. durch die Filter u. die Glaswolle hindurch in das Ä.-Gefäfs gelangt. (ChN. **63.** 86.) BODLÄNDER.

Rudolf Hefelmann, *Zur Untersuchung von Macis.* Die Verfälschung von Macis beschränkt sich teils auf Zusatz unechter, sogenannter Bombaymacis, teils geschieht dieselbe durch Vermischung echter Macis mit fremden Pflanzenstoffen, die obendrein

eine Färbung mit Pflanzenfarbstoffen, wie Curcuma, erfahren. Vf. fand Macis namentlich mit Leguminosenmehl, an den bohnenförmigen Stärkezellen kenntlich, Bombaymacis und Curcuma verfälscht im Handel vor. — Der Nachweis der Fälschung durch unechte Macis und Curcuma kann leicht wie folgt ausgeführt werden. Zieht man die verdächtige Probe mit sd. A. aus u. versetzt den alkoh. Auszug mit Bleiessig, so entsteht, falls die Probe rein war, nur eine weifsliche Trübung, bei Ggw. von Bombaymacis oder Curcuma dagegen ein prachtvoll roter, flockiger Nd. Bei Ggw. minimaler Mengen letzterer Stoffe tritt noch eine deutliche Rotfärbung ein, die lebhaft an diejenige des Nd. erinnert, den NESSLER'sches Reagens mit NH_3 hervorruft. Zur Unterscheidung von Bombaymacis u. Curcuma in verfälschter Macis tränkt man einen Streifen Filtrierpapier mit dem alkoh. Extrakt u. passiert denselben durch konz. wss. H_3BO_3-Lsg. Der Farbstoff der Bombaymacis wird durch H_3BO_3 nicht verändert, derjenige der Curcuma hingegen in Orange bis Rotbraun umgewandelt. Läfst man nunmehr auf den mit H_3BO_3 behandelten Papierstreifen einen Tropfen KOH fliefsen, so bildet sich bei Ggw. von Bombaymacis ein rotbrauner, bei Ggw. von Curcuma ein blauer Ring. (PZtg. **36.** 122. Leipzig.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

Karl Amthor, *Zur Zuckerung des Weines.* Vf. bespricht die Beschlüsse des *Kongresses zur Regelung der Weinfrage* in Wiesbaden vom 11. Januar. Im Gegensatz zu dem 1871 in Trier abgehaltenen Kongresse hat man in Wiesbaden die Zuckerung des Weines befürwortet, womit Vf. im Prinzip einverstanden ist. In Bezug auf die Menge des Zucker- u. Wasserzusatzes trat R. FRESENIUS für eine Beschränkung auf 60 l W. für 100 l Most ein, während GÖRZ den Antrag stellte, unbeschränkten Zusatz von W. und Zucker zu gestatten, da der Geschmack des Publikums und die gegenseitige Konkurrenz schon eine Grenze festlegen würden. Die Versammlung stimmte schliefslich dem Antrage zu, wonach der durch alkoh. Gärung aus Traubensaft mit Zusatz von reinem Zucker oder von Zucker in wss. Lsg. bis zum ersten Abstich hergestellte Wein als gefälscht im Sinne des § 10 des Gesetzes vom 14. Mai 1879 nicht anzusehen ist u. deshalb ohne eine den Zucker- u. Wasserzusatz kenntlich machende Bezeichnung verkauft oder feilgehalten werden darf." Über die Menge des Zuckers u. W. wurde nichts bestimmt, wohl aber ein Antrag von H. FRESENIUS als Resolution obigem angefügt, „wonach die Versammlung keiner unbegrenzten Vermehrung des Weines das Wort reden wolle." — Vf. hält noch etwas weniger W., als R. FRESENIUS annimmt, für ausreichend, nämlich 1 Vol. auf 2 Vol. Most, und will das Zuckern der Weine nur unter der Bedingung gestatten, dafs der höchst zulässige Wasserzusatz gesetzlich fixiert wird, ebenso die Zeit, bis zu welcher das Zuckern erfolgen darf, u. dafs schliefslich Grenzzahlen festgesetzt werden (etwa die der 1884er Kommission), um Übertretung der gesetzlichen Bestimmungen ahnden zu können. (ChZ. **15.** 222—23.) HEFELMANN.

Scheurer-Kestner, *Türkischrotöl.* Vf. setzt seine kürzlich (**91.** I. 516) mitgeteilten Unterss. fort. . Die Sulfoverb. des Türkischrotöles kann durch Behandlung desselben mit einem geeigneten Gemenge von W. u. Ä. isoliert werden. Der Ä. l. die nichtsulfonierten (oder vielmehr durch die Wirkung des W. wieder entsulfonierten) fetten Säuren, während die Sulfoverb. in dem wss. Teile in Lsg. bleibt, aus welcher sie durch Natriumsulfat gefällt wird. Die Sulfoverb. u. die fetten Säuren bilden die wesentlichen Bestandteile des Türkischrotöles, entstehen aber unter ganz gleichen Bedingungen nicht immer in gleichen Verhältnissen. Je mehr die fetten Säuren zurücktreten, um so mehr ist das Türkischrotöl in W. l. Überhaupt führt die Sulfosäure die fetten Säuren in Lsg., welche ohne diese ganz unl. wären. Die Sulfo-

ricinolsäure bildet aus ihrer wss. Lösung, durch Na-Sulfat gefällt, einen Sirup ohne Fluoreszenz, sobald sie durch Ä. von den fetten Säuren ganz befreit ist. Sie bildet in dem löslichsten Türkischrotöle ungefähr 40—50%, die fetten Säuren 50—60%, bei welcher Rechnung von dem begleitenden W. abgesehen wird. Die Zus. ist die einer Diricinolsulfonsäure, $(C_{17}H_{32})_2.CO_2H.CO_2.O.SO_2.OH$, ohne sie in Schwefelsäure und fette Säure zu zerlegen, ist es nicht möglich, sie vollständig zu entwässern. Trocknet man bei nicht mehr als 60°, so ist die Zers. sehr schwach, u. die Säure enthält alsdann 8 Mol. H_2O. Man kann die Zus. des Türkischrotöles ermitteln, indem man sich des Lackmus und des Phenolphtaleïns als Indikatoren bedient. Lackmus bläut sich, sobald die Sulfosäure gesättigt ist, während das Phenolphtaleïn sich erst färbt, wenn die nichtsulfonierte fette Säure gesättigt ist. Auf diese Eigenschaften hat Vf. ein einfaches Verfahren gegründet, um mittels zweier aufeinander folgender Titrierungen das Verhältnis zwischen den wesentlichen Bestandteilen des Türkischrotöles zu ermitteln. Die Differenz zwischen den verbrauchten Mengen, unter Anwendung derselben titrierten Ammoniaklsg., stellt das Ammoniak dar, welches zur Sättigung der nichtsulfonierten Säuren erforderlich ist. Man muſs immer dieselben Mengen W. anwenden, wenn man vergleichbare Resultate haben will. Diese Bestimmung hat auch praktischen Wert, da, wie Vf. gezeigt hat, die Farbennuance von dem Verhältnisse zwischen beiden Hauptbestandteilen abhängt. Die Ricinolsäure giebt, mit Schwefelsäure behandelt, ein ähnliches Prod. wie das Ricinusöl. (Cr. **112**. 395—97. [16/2.*].) SACHSSE.

H. A. Wickers, *Über einen neuen Beschleuniger bei der Entwickelung des Pyrogallols.* Als Beschleuniger diente bisher vorzugsweise NH_3, obwohl dasselbe verschiedene Übelstände zeigt, vornehmlich üblen Geruch, Flüchtigkeit und Neigung, Grünschleier zu erzeugen. K- und Na-Salze sind wegen ihrer stark ätzenden Wirkung unbequem. Vf. fand, daſs sich NH_3 vorteilhaft durch Li_2CO_3 (4 g in 480 ccm W.) ersetzen läſst. Die Entwickelung wird noch mehr beschleunigt, als durch NH_3, die Lsg. ist geruchlos und liefert mehr Detail als NH_3, ohne die Platte zu verschleiern. Als Entwickler dienten folgende Mischungen: I. 2 g Pyrogallol, 2 ccm Li_2CO_3-Lsg.; 12 g Na_2SO_3 u. 450 ccm W. II. 2 g Pyrogallol; 1 ccm Li_2CO_3-Lsg. (1 : 120); 0,5 ccm KBr-Lsg. (10%ig); 12 g Na_2SO_3 u. 450 ccm W. (PhotA. **32**. 53—55.) HEFELM.

Waterhouse, *Guajacol als Entwickler.* Es wurden zwei Entwickler für Gelatineplatten versucht; der eine enthielt 1 g Guajacol auf 48 ccm einer 4%igen Na_2CO_3-Lsg., der andere 1,5 g Guajacol auf 48 ccm einer NaOH-Lsg. (1 : 80). Frisch bereitet haben die Lsgg. eine grünliche Farbe, die jedoch bei Luftzutritt oder nach dem Entwickeln braun wird. Die Negative entwickeln sich mit beiden Lsgg. klar, aber langsam, schneller bei Verwendung des stärkeren Entwicklers. Gelbfärbung der Platten kommt, wenn dieselben nicht sehr lange Zeit im Entwickler liegen bleiben, nicht vor. Zusatz von Bromsalz ist unnötig, da der Entwickler ganz schleierfrei arbeitet. Die auf diese Weise hervorgerufenen Negative waren zwar nicht sehr dicht, aber von guter unaktinischer, gelblich-brauner Farbe, ähnlich solchen mit Brenzcatechin entwickelten Negativen. Vorzüge des Guajacols sind dessen Billigkeit, Haltbarkeit und dessen Eigenschaft, mit den Alkalien Salze zu bilden. (PhotA. **32**. 49—50.) HEFELM.

Edgar von Boyen, *Paraffin und Bitumen des Braunkohlenteers.* Bezüglich des Begriffs Paraffin schlieſst sich Vf. der Ansicht SCHEITHAUER's an, nach der darunter krystallin. KW-stoffe zu verstehen sind, welche der Reihe C_nH_{2n+2} oder mindestens der Reihe C_nH_{2n} angehören. Bei Unters. verschiedener Cylinderteere nach der Methode von ZALOZIECKI (**88**. 429) ergab sich, daſs sämtliche von den unters. Teeren neben Paraffin mehr oder weniger unverändertes Bitumen der Braunkohle enthielten, welches im Braunkohlenteer die gleiche Rolle spielt wie das sogen. Asphalten im Petroleum. Als bestes Mischungsverhältnis zwischen Teer, Amyl- u. Äthylalkohol nach ZALO-

ZIECKI nahm Verf. dasjenige an, welches das größte Gewicht an festem Nd. ergab. Als solche Mischungsverhältnisse stellten sich heraus für 10 g Teer 40 g Amyl- und 80 g Äthylalkohol u. 45 g Amyl- u. 120 g Äthylalkohol. Den Nd. saugte Verf. auf einem gewogenen Filter ab, preßte Filter samt Nd. stark in einer Schraubenpresse u. trocknete den zerschnittenen Kuchen bei 120° bis zur Konstanz (12 Stunden). Die Differenzen zwischen der Ermittelung des Rohparaffins durch Dest. und der nach obigem Verfahren betragen 2,9—7,9%. Der durch Alkoholgemisch erzeugte Nd. enthält zweifellos Bitumen, das eine Harzsäure darstellt. Bitumen für sich allein wird durch konz. H_2SO_4 leicht zu einer in W. l. Sulfosäure gel.; auf eine Mischung von Bitumen und Paraffin wirkt konz. H_2SO_4 indes nur unvollkommen ein, so daß auf diese Weise eine Isolierung der Harzsäure aus dem Nd. nicht gelingt. — Bei der Destillationsmethode hat man ganz allgemein einen Verlust von 80% Bitumen zu verzeichnen. Um das im Teer wirklich enthaltene Bitumen annähernd zu berechnen, braucht man daher nur die Differenz aus den Resultaten der ZALOZIECKI'schen Methode und der Destillationsmethode mit $^{100}/_{80}$ zu multiplizieren. — Für die Praxis soll diese Berechnung genügende Anhaltspunkte gewähren. (ZAng. 1891. 101—4.)

HEFELMANN.

Patente.

Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis, Paris. *Darstellung von Disazofarbstoffen aus p-Azoxyanilin.* Durch Kombination der Disazoverbindung des p-Azoxyanilins mit α-Naphtolsulfosäure (NEVILE-WINTHER), bez. β-Naphtoldisulfosäure R erhält man einen violettroten, bez. blauvioletten Farbstoff. Beide Farbstoffe sind in W. löslich u. färben ungebeizte Baumwolle im alkal. Bade. (Pbl. **11**. 1024. DRP. 54655. 27/11. 89.)

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M. *Isolierung eines Farbstoffes der Indulinreihe.* Die Trennung der Base $C_{24}H_{18}N_4$ von dem in W. unlöslichen Prod. der Indulinschmelze wird hier in der Weise bewirkt, daß man die Überführung der salzsauren Induline in Basen u. das Auskochen der letzteren mit verdünnten organischen Säuren zu einer Operation vereinigt. Die salzsauren Induline werden mit essigsaurem Natron in wss. Lsg. kochend unter Druck behandelt, filtriert, u. aus dem Filtrate wird die Base mit Alkali gefällt. (Pbl. **11**. 1024. DRP. 54657. 22/2. 90. — Zus.-Pat. zu Nr. 50534. 10/5. 89. — C. **90**. I. 782.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M. *Darstellung blauer, basischer Farbstoffe aus Neublau.* Die unter dem Namen „Neublau" in den Handel kommenden Produkte, welche als Dimethyl-, resp. Diäthylamidonaphtophenoxazinchloride zu bezeichnen sind, reagieren mit Dimethyl-, resp. Diäthylamin unter Zusammentritt gleicher Äquivalente, u. es entstehen schwach gefärbte Kondensationsprodukte. Diese werden durch Oxydation in grünblaue Farbstoffe von großer Intensität übergeführt, welche sich von den als Ausgangsmaterial dienenden Farbstoffen durch ihre Beständigkeit gegen Alkalien wesentlich unterscheiden. (Pbl. **11**. 1024. DRP. 54658. 25/3. 90.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. *Darstellung von Trioxybenzophenon.* 20 kg Pyrogallol werden in 40 kg A. (99%) gelöst u. zum Sieden erhitzt. Alsdann werden langsam 40 kg Benzotrichlorid eingetragen, wobei eine kräftige Rk. eintritt, nach deren Beendigung man das Reaktionsprod. in 3000 l kochendes W. gießt u. filtriert. Beim Erkalten scheidet sich das Trioxybenzophenon in Form gelber Krystalle aus; es ist identisch mit dem im Patente Nr. 49149 beschriebenen. (Pbl. **11**. 1024. DRP. 54661. 6/5. 90.)

Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. *Darstellung blauer substantiver Baumwollfarbstoffe mittels Benzoylamidonaphtolmonosulfosäure.* Beim Verschmelzen der 1,8-Naphtylaminsulfosäure mit Alkalien wird das entsprechende Amidonaphtol erhalten, dessen Sulfat bei der Einw. von etwa der vierfachen Menge konz. Schwefelsäure bei 15—20° eine schwer lösliche Monosulfosäure liefert. Führt

man in die Amidogruppe dieser Sulfosäure Säureradikale der aromatischen wie der Fettreihe ein, so entstehen Produkte, welche in Verb. mit den Diazoverbb. des Benzidins etc. blaue substantive Baumwollfarbstoffe liefern. Es werden dargestellt Farbstoffe aus der Disazoverb. der o-Diamidodiphensäure u. der Benzidinmonosulfosäure mit der Benzoylverb. der genannten Amidonaphtolmonosulfosäure. (Pbl. **11.** 1024. DRP. 54 662. 8/10. 90.)

K. Öhler, Offenbach a. M. *Darstellung eines wasserlöslichen, beizenfärbenden Baumwollfarbstoffes aus Indulin.* Ein Farbstoff von etwas röterer Nuance wird erhalten, wenn man p-Toluylendiamin an Stelle von p-Phenylendiamin auf das in der Patentschrift Nr. 53 357 erwähnte Spritindulin einwirken läßt. (Pbl. **11.** 1025. DRP. 54 679. 8/9. 89.)

Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. *Darstellung von Rhodamin.* Das Diäthylrhodol wird beim Behandeln mit Chlorphosphor in eine Verb. übergeführt, in welcher die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt ist. Dieses Diäthylrhodolchlorid wird mit salzsaurem Diäthylamin, Natriumacetat, Chlorzink u. A. im Druckgefäße 20 Stdn. lang auf 200—220° erhitzt, wobei sich das Chloratom gegen den Diäthylaminrest austauscht u. Teträthylrhodamin gebildet wird. (Pbl. **11.** 1025. DRP. 54 684. 3/4. 90.)

Farbenfabriken, vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld. *Darstellung eines beizenfärbenden Hydrazonfarbstoffes aus Benzil.* Eine Mischung von 1 Mol. Benzil und 2 Mol. m-Phenylhydrazincarbonsäure wird mit einer wss. Lsg. von essigsaurem Natron auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Benzil verschwunden ist, u. darauf zum Kochen erhitzt. Die sich abscheidende Farbstoffsäure wird abfiltriert u. der Farbstoff in Pastenform verwendet. Er eignet sich sowohl zum Drucken auf Baumwolle als auch zum Färben in saurem Bade, sowie von mit Chrom oder Alaun vorgebeizter Wolle. (Pbl. **12.** 4. DRP. 54 777. 8/12. 89.)

E. Pietzcker, Hamburg-Pöseldorf. *Darstellung von Harzölfirnis.* Geschmolzenes Harz, in welchem ein Trockenmittel (z. B. leinölsaures Mangan) gelöst ist, wird mit einer der folgenden Schwefelverbb.: unterschwefligsaures oder schwefligsaures Alkali, Erdalkali, Blei oder Zink oder mit den betreffenden Schwefelmetallen erhitzt u. durch Zusatz von mit Trockenmitteln behandeltem Harzöle in Firnis verwandelt. Oder Harzöl, in welchem Harz und ein Trockenmittel gelöst ist, wird mit einer der genannten Schwefelverbb. erhitzt. (Pbl. **12.** 18. DRP. 54 510. 22/10. 89.)

Notizen.

G. W. Goetz, *Ein bedeutender Eisensteinbergbau in Nordamerika.* (Ö. **38.** 573—74.)

Appert u. **Fouqué,** *Die Fehler im Glase und die Mittel, sie zu erkennen.* (Th. **14.** 409—10.)

W. Greif, *Darstellung von 90—95 proz. Pottasche aus roher Melassen-Schlempekohle mit Gewinnung von Chlorkalium, schwefelsaurem Kalium und Soda.* (ChZ. **14.** 1440—42.)

L. Baffrey, *Über einen neuen Schachtmuffelofen zur ununterbrochenen Zinkdestillation.* (ZAng. 1890. 539—41.)

W. Hupfeld, *Der „direkte Prozeſs“ auf der internationalen Versammlung von Eisenhüttenleuten zu Pittsburgh.* (Ö. **38.** 571—73).

J. Gayley, *Die Entwicklung des amerikanischen Hochofenbetriebs mit besonderer Rücksicht auf Erzeugung groſser Mengen.* (St. **10.** 1004—22.)

R. M. Daelen, *Über verschiedene neue Einrichtungen in den Stahl- und Walzwerken Deutschlands.* (St. **10.** 1041—47.

H. M. Howe, *Mitteilungen über den amerikanischen Bessemerprozeſs.* (St. **10.** 1022—41.)

Schluſs der Redaktion: den 10. März 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band I. No. 14. 1. April.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. W. Brühl, *Über die Beziehungen zwischen der Dispersion und der chemischen Zusammensetzung der Körper nebst einer Neuberechnung der Atomrefraktionen.* Als Mafs der Dispersion benutzt Vf. die Differenz der unter Zugrundelegung der Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ berechneten Refraktionskoeffizienten für zwei verschiedene Farben, für welche aus praktischen Gründen das Rot (H_α) u. das Blau (H_γ) des Wasserstoffspektrums gewählt wurden. Das Mafs der spezifischen Dispersion wird somit:

$$\left(\frac{n^2_\gamma-1}{n^2_\gamma+2} - \frac{n^2_\alpha-1}{n^2_\alpha+2}\right)\frac{1}{D}$$

und das Mafs der Molekulardispersion:

$$\left(\frac{n^2_\gamma-1}{n^2_\gamma+2} - \frac{n^2_\alpha-1}{n^2_\alpha+2}\right)\frac{M}{D},$$

worin D die Dichte und M das Molekulargewicht der Verb. bezeichnet. Die oben definierte Molekulardispersion bleibt nun für einen bestimmten Körper von Temp., D. und Aggregatzustand ziemlich unabhängig und kann daher als eine spezifische Äufserung der stofflichen Natur und Zusammensetzung der chemischen Körper in ähnlicher Weise wie die Molekularrefraktion betrachtet u. verwertet werden.

Bei Diskussion des zur Zeit vorliegenden Beobachtungsmaterials ergab sich, wie zu erwarten, dafs die Molekulardispersion einer Verb. sich häufig aus den Summen der Atomdispersionen berechnen läfst, aber gleichzeitig auch in mehr oder minder hohem Grade von der Art der Bindung der Atome im Moleküle abhängig, also eine entschieden konstitutive Eigenschaft ist, und zwar scheint sie gegen Änderungen der Konstitution bedeutend empfindlicher zu sein als die Molekularrefraktion. In der folgenden Tabelle sind die vom Verfasser für die beistehenden Elemente berechneten Atomdispersionen und daneben die bei dieser Gelegenheit neu berechneten Atomrefraktionen für die rote Linie des Wasserstoffspektrums verzeichnet:

	Atomrefraktion	Atomdispersion
Einfach gebundener Kohlenstoff . . .	2,365	0,039
Wasserstoff	1,103	0,036
Hydroxylsauerstoff	1,506	0,019
Äthersauerstoff	1,655	0,012
Carbonylsauerstoff	2,328	0,086
Einfach, nur an C gebundener Stickstoff	2,76	0,019
Chlor	6,014	0,176
Brom	8,863	0,348
Jod	13,808	0,774
Äthylenbindung	1,836	ca. 0,23
Acetylenbildung	2,22	0,19

Ein Vergleich der Atomrefraktionen u. Atomdispersionen zeigt, dafs ein einfacher Zusammenhang zwischen Brechung u. Zerstreuung nicht besteht. Die Atomrefraktion des Kohlenstoffes ist etwa doppelt so grofs wie die des Wasserstoffes, die Atom-

dispersionen aber sind ungefähr gleich. Die Atomrefraktion des Broms ist ungefähr anderthalbmal so grofs als diejenige des Chlors, die Atomdispersion aber beträgt das Doppelte. Das Jodatom bricht etwa zweimal so stark als das Chloratom, es zerstreut aber mehr als viermal stärker. Ähnliche Verhältnisse finden wir zwischen Jod und Brom. Besonders beachtenswert ist, dafs der Einflufs der mehrfachen Bindungen der Atome im Molekül noch viel stärker bei der Dispersion, wie bei der Brechung zu Tage tritt. (ZP. **7.** 140—93. 24/2. [7/1.] Heidelberg.) NERNST.

Eduard Riecke, *Das thermische Potential für verdünnte Lösungen.* In Fortsetzung seiner früheren Untersuchungen (**90.** II. 865) benutzt Vf. die Theorie des thermischen Potentials, um die Gesetze der Dampfspannungs-, Gefrierpunkts- und Löslichkeitserniedrigungen, der Dissociation in verd. Lsg., der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln, das Gesetz des osmotischen Druckes u. das HENRY-DALTON'sche Gesetz zu ermitteln. Es ergeben sich hierbei nebst einigen Erweiterungen die von VAN'T HOFF, ARRHENIUS und dem Ref. für jene Vorgänge aufgestellten Gesetze. Die mathematischen Deduktionen gestatten keinen kurzen Auszug. (ZP. **7.** 97—114. 24/2. Göttingen.) NERNST.

Eduard Riecke, *Nachträgliche Bemerkung zu dem Aufsatze über spezielle Fälle von Gleichgewichtserscheinungen eines aus mehreren Phasen zusammengesetzten Systemes.* Ein bekannter Satz der Thermodynamik sagt aus, dafs bei einem Gleichgewichte zwischen zwei Phasen einer Komponente oberhalb der Temperatur des Gleichgewichtes nur diejenige Phase stabil ist, welche sich unter Wärmebindung herstellt, u. dafs das thermodynamische Potential der stabilen Phase kleiner ist als dasjenige der labilen. Nun würde aber, wie aus der Betrachtung des den Gleichgewichtszustand zwischen den verschiedenen Phasen des Phosphors darstellenden Diagrammes (vergl. die Figur **91.** I. 119) hervorgeht, der Phosphor mit diesem Satze in Widerspruch geraten, indem in dem Gebiete, welches von der Grenzkurve an gerechnet nach der Seite der höheren Temperaturen liegt, aller Phosphor von dem Zustande des roten in den des geschmolzenen Phosphors übergehen würde. Es erscheint demnach eine früher aufgestellte Betrachtungsweise von BAKHUIS ROOZEBOOM aufserordentlich viel wahrscheinlicher, wonach alle beobachteten Zustände des flüssigen u. des festen gelben Phosphors labile (unterkühlte) sind, mit Ausnahme des roten Phosphors u. des Phosphordampfes von kleinerem Drucke, als der Maximaltension des ersteren entspricht; flüssiger oder fester gelber Phosphor bildet sich hiernach nur durch Unterkühlung des Phosphordampfes. (ZP. **7.** 115—19. 24/2.) NERNST.

A. J. Swart, *Über die Dissociationsgesetze in Gasen.* Bei der Ableitung der Dissociationsgesetze für ideale Gase hat man für jede im Systeme vorhandene Molekülgattung die Gasgleichung:

$$pv = RT$$

anzusetzen; bekanntlich sind die Gasgesetze nun aber, besonders bei gröfseren Drucken, nur annähernd richtig, u. es mufs nach VAN DER WAALS dafür:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT$$

eingesetzt werden, worin a der Molekularanziehung u. b dem von den Molekülen eingenommenen Raume Rechnung trägt. Verf. hat nun untersucht, wie sich die Gleichung der Dissociationsisotherme, sowie die Beziehung zwischen Dissociationswärme u. Änderung des Dissociationszustandes mit der Temperatur modifiziert, wenn man den Entwickelungen die strengere VAN DER WAALS'sche Formel zu Grunde legt. Die ziemlich komplizierten Rechnungen gestatten keinen kurzen Auszug; es sei nur noch hervorgehoben, dafs auch die Berechnung des kritischen Punktes

einer bei der Verdampfung sich dissociierenden Fl. aus den Abweichungen, welche die vergaste Substanz von der Gleichung der für ideale Gase gültigen Dissociationsisotherme aufweist, für das Stickstoffdioxyd mit Erfolg durchgeführt ist. (ZP. **7.** 120—39. 24/2. Amsterdam.) NERNST.

V. v. **Türin,** *Einige Erweiterungen, Bemerkungen und Berichtigungen zu meiner Abhandlung: „Gedanken über eine vielleicht vorhandene Möglichkeit, Molekulargewichte der Metalle nach zwei Methoden zu bestimmen.“* Vf. korrigiert einige für das Ganze unwesentliche Rechen- u. Druckfehler seiner früheren Arbeit (**90.** I. 1047.) (ZP. **7.** 221—22. 24/2.) NERNST.

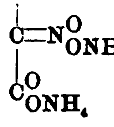
Organische Chemie.

J. **Traube** u. O. **Neuberg,** *Bemerkungen über die Einwirkung von Jod auf die Alkohole der Fettreihe* $C_nH_{2n+2}O$. Äthylalkohol (96 Vol.%) bildet nach 1/2 Stunde bei 80° mit J im Rohre HJ, Äthyläther u. Jodäthyl; Isobutyl- und Isamylalkohol liefern nach 30 Minuten bei 100—110° mit J vorwiegend *Isobutyl-* u. *Isoamyljodid,* so daſs die Rk. zur Darst. dieser u. überhaupt kohlenstoffreicherer Jodide geeignet scheint. Jod wirkt bei 200° auch auf Äthyläther. (B. **24.** 520—21. 9/3. [20/2.] Hannover.) WAGNER.

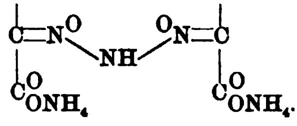
Ad. Claus und **O. Pfeiffer,** LXXVIII. *Über Isonitrostearinsäure.* Wird eine Lsg. von Stearinsäure (100 g) in Eg. (1 1/2 l) gelöst, zum Sd. erhitzt u. in Zeitintervallen von 4—5 Stdn. rauchende Salpetersäure (D. 1,48, im ganzen ca. 300 g) zugegeben, so trübt sich als Zeichen der Beendigung der Rk. nach zwei- bis dreitägigem Kochen die Fl. beim Erkalten nicht mehr. Als Prodd. entstehen hierbei neben Sebacin-, Kork-, Adipinsäure und einem noch nicht weiter untersuchten ölfg. Körper die *Isonitrostearinsäure,* $C_{18}H_{33}(NO_2)O_2$, ein dickflüssiges, hellgelbes Öl, welches zu einer butterähnlichen, gelblichweiſsen, undurchsichtigen Masse (schm. bei Handwärme noch nicht, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., Eg., konz. HNO_3; unl. in W., PAe.) erstarrt.

Von den Verunreinigungen wird die durch W. ausgeschiedene Säure durch Auskochen mit W. u. Aufnehmen in wenig A. befreit. Die Isonitrostearinsäure ist eine starke, zweibasische Säure, l. sich in wss. und alkoh. Alkalilsgg. rötlich (die Lsgg. bleiben beim starken Verdünnen mit W. im Gegensatze zu denen der Seifen klar), giebt mit den alkal. Erden u. den Schwermetallen in W. unl. Salze. Salze derselben sind: 1. *Isonitrostearinsaures Kali,* $K_2C_{18}H_{33}NO_4$ (durchscheinende, rote, biegsame Masse, bez. rosenroter Nd. aus der absol. alkoh. Lsg. der Ingredienzien), erhalten durch Zusatz von 2 Mol. KOH zu 1 Mol. Säure (in W. suspendiert). Beim Neutralisieren mit kohlensaurem Kali entstehen kalireichere Verbb. (Doppelverbb. mit $KHCO_3$); 2. *Natriumsalz,* $Na_2C_{18}H_{33}NO_4$ (gelbrotes Pulver, ll. in W., unl. in A. u. Chlf.); 3. *Ammoniumsalz,* von keiner konstanten Zus. Das mittels Ammoniak erhaltene Salz, bez. dessen wss. Lsg., spaltet beim Erwärmen Ammoniak und W. ab, wobei die Isonitroammoniumgruppe (I. ?) wohl in eine Diisonitrosoimidgruppe (II. ?) umgewandelt wird:

I.



II.



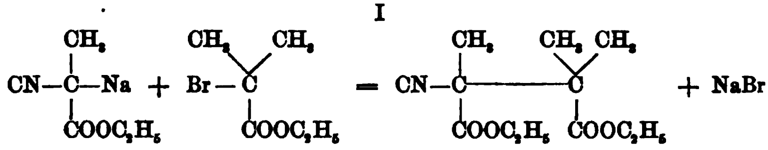
Die Isonitrogruppe wäre hiernach der zweiwertige Rest NO_2H, an welchen das zur Neutralisation dienende Ammoniak wie im salpetersauren Ammonium gebunden

wird; 4. *Bariumsalz* der *Imidodinitrosodistearinsäure*, gemengt mit etwas Ammoniumsalz, erhalten durch Zusatz von Bariumchlorid zur Lösung des Ammoniumsalzes (möglichst neutrale Lsg.) als hellgelber Nd. (frisch gefällt l. in Ä., später unl. in Ä. u. Chlf.); 5. *neutrales isonitrostearinsaures Strontium*, $C_{18}H_{33}NO_4Sr$, bez. *Ba-Salz*, bez. *Ca-Salz*, erhalten durch Fällen des neutralen Natriumsalzes mit den betr. Chloriden $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$; 6. *Saures Kupfersalz*, $(C_{18}H_{34}.NO_4)_2Cu$ (hellgrün, ll. in Chlf., durch Ä. aus der Lsg. gefällt) und *neutrales Kupfersalz*, $C_{18}H_{33}NO_4.Cu$ (hellgrünes Pulver, unl. in Chlf. etc.); beide Salze erhalten als Gemenge bei Zusatz von Kupferacetat zu dem Alkalisalze der Isonitrostearinsäure und Trennen des Nd. mittels Chlfs.; 7. *Äthylester*, ein schweres, bei ca. 110° explodierendes Öl. — Durch Red. mit $SnCl_2$ und HCl wird die Isonitrostearinsäure wesentlich in Ammoniak und Stearinsäure verwandelt. Am glattesten entsteht stearinsaures Natrium bei der Red. mittels Natriumamalgam. (Jpr. [2.] **43**. 161—76. 3/2. [5/1.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

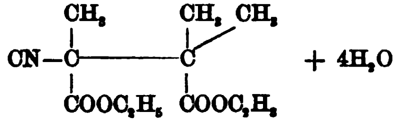
N. Zelinsky u. **A. Besredka**, *Über das gegenseitige Verhalten der Dimethylglutar- und Trimethylbernsteinsäuren und über die stereoisomeren Trimethylbernsteinsäuren.* Bekanntlich haben BISCHOFF sowohl als auch AUWERS (**90**. I. 753; **91**. I. 50; **90**. I. 581; II. 136) bei ihren Versuchen zur Synthese von Trimethylbernsteinsäuren statt dieser eine Säure erhalten, welche sie für die von ZELINSKY untersuchte s-Dimethylglutarsäure, F. 102—104°, hielten. Leitfähigkeit (*K* 0,00505 u. 0,00543 statt 0,0055), F. u. die Bildung eines Dibromsubstitutionsproduktes schienen dafür zu sprechen. Aber dies letztere geht in eine beständige Dioxysäure über, welche kein Lakton bildet, wie die echte, später zu beschreibende u. aus Acetylaceton u. Blausäure synthetisch erhaltene s-Dioxyglutarsäure. Die Erklärung von AUWERS für die Bildung der Dimethylglutarsäure halten Vf. zwar für wahrscheinlich, glauben aber nicht, dafs die Rk. vollständig so verläuft. Wenn sich auch in geringer Menge Dimethylglutarsäure bilde, so entstehe doch wesentlich Trimethylbernsteinsäure, die der niedrig schm. Dimethylglutarsäure sehr ähnlich sein könne. Vff. verweisen übrigens auf das Verhalten von α-Chlorisobuttersäureester u. α-Bromisobuttersäure gegen Alkalien, wobei diese Verbb. hauptsächlich Oxyverbb. liefern u. nicht im wesentlichen Halogenwasserstoff abspalten. Viel gewichtiger spricht für die Glutarsäurenatur der Umstand, dafs BISCHOFF die Säure (F. 105°) in eine wl. vom F. 128° durch Erhitzen im Rohr überführte, aber die echten von ZELINSKY (**89**. II. 1016) synthetisch erhaltenen Dimethylglutarsäuren, ebenso die s-Diäthylglutarsäuren verhalten sich umgekehrt, d. h. die weniger lösl. u. höher schm. Modifikation geht beim Erhitzen mit HCl auf 200° in die löslichere, niedriger schm. über. Ferner bildet die ll. Dimethylglutarsäure ein Anhydrid, F. 84—86°, welches mit W. die weniger lösl. Modifikation liefert, bei den s-Dimethylbernsteinsäuren findet sich das umgekehrte Verhalten.

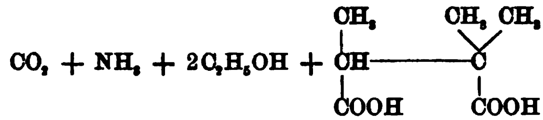
Vff. versuchten nun eine neue Synthese der Trimethylbernsteinsäuren und zwar im Sinne der Formeln:

I



II





Hierbei wurden zwei Säuren, F. 100—101° u. F. 140—141° erhalten, die die Vff. für *stereoisomere Trimethylbernsteinsäuren* halten. Die erste hat, wie man sieht, nahezu denselben F. wie die niedriger schm. s-Dimethylglutarsäure, ist aber viel leichter l. in w. Bzl. Die Leitfähigkeit beider Säuren ist stark verschieden,

die Säure F. 100—101° hat *K* 0,0063,
die Säure F. 140—141° hat *K* 0,0322,

sowohl von der s-Dimethylglutarsäure, F. 100—101° (*K* 0,0055), als voneinander. Das letztere Verhalten findet sich nur bei stereoisomeren Bernsteinsäuren, Glutar- und Adipinsäuren haben fast gleiches *K*.

s-Dimethylglutarsäure F. 102—104° *K* 0,0055,
s-Dimethylglutarsäure F. 127—128° *K* 0,0053,
s-Dimethyladipinsäure F. 74—76° *K* 0,0042,
s-Dimethyladipinsäure F. 140—141° *K* 0,0042.

Die Trimethylbernsteinsäure, F. 100—101° ist übrigens auch verschieden von HELL's Amylen-(Iso-)pimelinsäure, F. 100—106° (H. I. 603) *K* 0,0089 (BISCHOFF u. JAUNSNICKER **91.** I. 50). Die neuerdings von HELL u. WILDERMANN (**91.** I. 17) erhaltene sirupförmige Säure $C_6H_{10}(COOH)$ kann überhaupt keine Trimethylbernsteinsäure sein, da sie 1,25 % H zu wenig enthält, was HELL und WILDERMANN übersehen haben.

Sehr bemerkenswert erscheint noch die Beobachtung, daſs Mischungen stereoisomerer Säuren von verschiedenem Leitvermögen bei der Verd. von 10—400 und mehr Liter ein konstantes *K* haben, erst bei weiterer Verd. bemerkt man das Fallen der Konstanten. Man muſs also auch die extremen Verdd. untersuchen, um nicht in Irrtümer zu verfallen. Näheres über dies Verhalten soll noch mitgeteilt werden. (B. **24.** 459—78. 9/3. [11/2.] Odessa. Univ.-Lab.) WAGNER.

William Orren Emery, *Beiträge zur Kenntnis der Tricarballylsäure.* (Zweite Mitteilung, vgl. **91.** I. 311). Vf. hat Tricarballylsäure mit Acetylchlorid gekocht u. erhielt *Tricarballylanhydridsäure*, $C_6H_6O_5$, Nädelchen, aus Chlf.-Eg., F. 132°, ll. in W., A., h. Eg., wl. in Ä., Chlf. Dieselbe Verb. entsteht durch Destillation der Säure im Vakuum, am besten im Fraktionskolben mit angeschliffener Vorlage wie in Abbildung. Diese Vorlagen (von C. GERHARDT, Bonn zu beziehen) sind sehr geeignet für kleine Mengen Fl. u. hoch schm. Substanzen. Die Anhydridsäure, wahrscheinlich:



Fig. 43.

$CH_2.CO$
$\dot{C}H.CO > O$
$\dot{C}H_2.COOH$

oder vielleicht auch:

$CH_2.CO$
$HOCH.\dot{C}H > O,$
$\dot{C}H_2.CO$

giebt mit NH_3 in Ä. saures tricarballylaminsaures Ammon, $C_6H_{12}N_2O_6$, mit Phenylhydrazin eine ölige Verb., die mit $CaCO_3$ das Ca-Salz der Tricarballylphenylhydrazidosäure liefert, $C_{12}H_{12}N_2O_5Ca$.

Aus Anilin u. Tricarballylsäure entsteht Tricarballylanilidosäure, die mit Acetylchlorid Tricarballylanilsäure, $C_{12}H_{11}NO_4$, liefert, Blättchen aus h. W., F. 137°. Analog Tricarballyl-o-toluidosäure, $C_{13}H_{15}NO_5$, F. 143°, l. in h. W., u. Tricarballyl-o-toluid-

säure, $C_{18}H_{18}NO_4$, F. 152°. — Tricarballylamid geht bei 220° im Ölbade in Tricarballylamidimid, $\begin{matrix} CH_2.CO \\ \dot{C}H.CO \\ \dot{C}H_2.CO.NH_2 \end{matrix}$ $>NH$, F. 173°, über. Aus Tricarballylchlorid, Bzl. u. $AlCl_3$ wurde *1,2,3-Tribenzoylpropan*, $CH_2(COC_6H_5).CH(CO.C_6H_5).CH_2(CO.C_6H_5)$, erhalten, strohgelbe Nadeln aus A., F. 137°, welches mit Phenylhydrazin das Monohydrazon, $C_{30}H_{26}N_2O_2$, liefert, F. 57—60°. (B. **24.** 596—602. 9/3. [21/2.] Bonn. Univ.-Lab.) WAGNER.

D. Gernez, *Anwendung des optischen Drehungsvermögens zur Bestimmung der Verbindungen, die sich in wässeriger Lösung zwischen Äpfelsäure und den weifsen Phosphormolybdaten der Alkalien bilden.* Fügt man zu Äpfelsäure successive Natriumphosphomolybdat, so steigt das Drehungsvermögen bis Zusatz von $^1/_4$ Äquivalent des Salzes, nimmt dann ab bis zum entgegengesetzten Vorzeichen u. hat ein zweites Maximum bei 1,5 Äquivalenten zugefügten Salzes, um bei weiteren Zusatze wieder abzunehmen. — Ganz ähnlich verhält sich Ammoniumphosphomolybdat. — Bei Zusatz von Kaliumphosphomolybdat findet sich das Maximum bei $^1/_2$ Äq. hinzugefügter Menge, um bei weiterem Zusatze allmählich abzunehmen. Aus nicht näher angegebenen Gründen wird die Bild. einer Verb. zwischen Salz u. Säure in dem Verhältnisse angenommen, wie sie der jeweiligen Konzentration der Lsg. beim Maximum der Rotation entspricht. (Cr. **112.** 226—29. [26/1.*].) NERNST.

J. N. Collie, *Die Einwirkung von Wärme auf β-Amidocrotonsäureäthyläther.* (JCh. **59.** 172—79. — C. **91.** I. 137.) ARENDT.

Christian Göttig, *Über die Bildung zusammengesetzter Äther der Chlorhydrine, sowie einen bisher nicht gekannten Ester des Dichlorhydrins.* Behandelt man erwärmte Gemische von Säuren u. Glycerin mit HCl, so entstehen nach früheren Unterss. zuweilen Glycerinester; auf gleichem Wege, aber bei höherer Temperatur, erhielt Vf. Ester der Chlorhydrine. Salicylsäuredichlorhydrinester, $C_6H_4(OH).COO.C_3H_5Cl_2$, Säulen aus A., F. 44°, D. 1,331, ll. in A., Ä., Chlf., CS_2 u. Bzl., kl. in W., entsteht bei neunstündigem Einleiten von HCl-Gas in eine heifs gesättigte Lsg. von Salicylsäure in Glycerin unter gleichzeitiger Erwärmung im Kochsalzbade. (B. **24.** 508—10. 9/3. [17/2.] Berlin.) WAGNER.

Otto Hehner, *Bemerkungen über die Analyse und die Zusammensetzung des Butterfettes. Eine Kritik.* Der Vf. wendet sich in scharfer Weise gegen die Spekulationen von JOHNSTONE (**91.** I. 395 u. 531). Die analytischen Daten, mit denen derselbe seine keineswegs neue Methode zu stützen sucht, verdienen kein Vertrauen. Sie geben nicht nur für Butter eine abnorme Zus., wie sie JOHNSTONE bei allen drei Sorten Butter, die er untersucht hat, selbst gefunden haben will, sondern auch für das von ihm untersuchte Rinderfett, so dafs der Verdacht vorliegt, dafs grobe Fehler bei der Ausführung der Operationen gemacht worden sind, Fehler, die zum Teil auch direkt nachweisbar sind. Noch weniger kann auf die kühnen Spekulationen über die Struktur des Butterfettes gegeben werden. Die wenigen experimentellen Belege sind unzuverlässig, alles andere sind „Taschenspielerkunststücke mit Formeln, geeignet, das Ansehen der englischen Chemie zu untergraben". Dem vernichtenden Urteile schliefsen sich ALLEN u. CASSAL an. Inzwischen hat JOHNSTONE seine Arbeit widerrufen, dann aber auch den Widerruf zurückgezogen. (Anl. **16.** 45 bis 51. [11/2.*].) BODLÄNDER.

Roland Scholl, *Das einfachste normale Oxim CH_2NOH und sein Polymeres.* Giefst man eine kalt gesättigte Lsg. von 20 g Hydroxylaminchlorhydrat, welche mit 41 g $Na_2CO_3 + 10H_2O$ in einer Reibschale verrieben u. dann filtriert ist, in 20 g kalt gehaltene 40%ige Formaldehydlsg., so entsteht polymeres Formoxim, $(CH_2:NOH)_x$. Es wird nach 24 Stdn. abfiltriert, mit 50° w. W., dann mit ebensolchem A. u. mit

Ä. gewaschen. Ausbeute 87% des ber. Die Verb. ist etwas hygroskopisch, nl. in W. u. organischen Lösungsmitteln, ll. in verd. Mineralsäuren, auch l. in Alkali, aber daraus nicht wieder durch Säuren fällbar. Bei 132—134°, langsam bei 100°, verflüchtigt sich das Oxim als normale Verb., $CH_2:NOH$, rasch im Reagensglase erhitzt, vergast es, der Dampf zerfällt in CNH u. W., ein Teil erscheint im Glase in Tropfen. Vf. betrachtet die Verb. als *Trioximidomethylen*. Das einfache Oxim erhält man in Lsg. durch Erhitzen der Triverb. mit W., A. etc. bei 100° oder mit anderen indifferenten Lösungsmitteln über 135°; die Lsg. ist haltbar, wenn sie nicht zu konzentriert ist u. andererseits nicht zu lange steht. Mit Natriumamalgam entsteht Methylamin, Derivate waren bisher nicht zu erhalten, die Verb. reduziert Metallsalze sehr stark. (B. **24**. 573—81. 9/3. [19/2.] Zürich. HANTZSCH's Lab.) WG.

Lee K. Frankel, *Elektrolyse der metallischen Sulfocyanide. Zersetzung alkalischer Sulfocyanide.* Unterwirft man eine konz. wss. Lsg. von Ammonium- oder Kaliumsulfocyanid der Einw. eines schwachen Stromes (1,5 ccm Knallgas pro Minute), so erhält man zuletzt einen gelblichen Nd., der nach BUNGE (B. **3**. 297) und nach LIDOW (B. **17**. 252 Referate) Pseudosulfocyan ist. Gleichzeitig entwickelt sich nach dem Vf. der Geruch nach organischen Schwefelverbb. *Quecksilber* u. *Gold* können vollständig aus Lsgg. in Kalium- oder Ammoniumsulfocyanid niedergeschlagen werden. Setzt man Ammoniumsulfocyanid zu einer Lsg. von *Kadmium* als Sulfat, so bleibt die Lsg. klar, der Strom fällt daraus Kadmium, aber in einer ganz ungeeigneten schwammigen Form. *Palladium*, *Nickel*, *Kobalt* und *Zink* werden bei Ggw. von Ammoniumsulfocyanid anfangs durch den Strom gefällt, später tritt die umgekehrte Rk. auf, u. die Metalle l. sich wieder. Die wahrscheinliche Ursache dieser Erscheinung liegt in der gleichzeitigen Entstehung alkal. Cyanide, deren Einfluſs sich nicht beseitigen läſst. *Eisen* u. *Mangan* können aus Lsgg. der Sulfocyanide gefällt werden, aber nicht vollständig, u. die Neigung der Metallniederschläge zur Oxydation ist so groſs, daſs sie gar nicht an die Luft gebracht werden können. *Arsenik* wurde unter keinen Umständen gefällt. *Blei* wird vollständig gefällt, zum Teil aber als Sulfid. Auch mit *Antimon*, *Wismut* u. *Zinn* werden keine befriedigenden Resultate erlangt. Vf. bespricht endlich noch, wie weit das sogenannte Kanarin von MILLER (**85**. 925) mit dem Pseudosulfocyan und dem elektrolytisch erhaltenen Präparate identisch ist. Wenn die angestellten Verss. entscheidend sind, so ist Kanarin und Pseudosulfocyan identisch, aber die Verb., welche man durch Elektrolyse von Ammoniumsulfocyanid erhält, ist nicht Pseudosulfocyan. Weitere Verss. zur Entscheidung der Frage werden in Aussicht gestellt. (Proc. chem. sect. of Franklin-Inst. Februar. [20/1.*]; Sep. v. Vf.) SACHSSE.

A. Miolati, *Über das sogen. „Rhodanäthylsulfin“.* Durch Erhitzen von Äthylenrhodanid mit konz. HJ oder mit Zinn u. HCl entsteht nach GLUTZ ein Rhodanäthylsulfin genannter Körper der Zus. $C_3H_5S_2N$. Nach des Vfs. Unterss. kommt demselben die Konstitution I zu u. er ist als das Imid des Methylenäthylendisulfids, oder kürzer *Methenäthendisulfids*, Formel II, aufzufassen.

I $\left.\begin{matrix}CH_2-S\\ |\\ CH_2-S\end{matrix}\right> C{=}NH$ II $\left.\begin{matrix}CH_2-S\\ |\\ CH_2-S\end{matrix}\right> CH_2.$

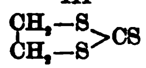
Das salzsaure Salz des Imids bildet sich auſser beim Erhitzen des Athylenrhodanids mit HCl u. Zinn auch beim Erhitzen mit bloſser HCl. Durch konz. HNO_3 entsteht daraus *Äthylendisulfonsäure*, $HOSO_2.CH_2.CH_2.SO_2.OH$, deren F. zu 104° ermittelt wurde. Durch Alkalien konnte das freie Imid aus dem Hydrochlorat nicht gewonnen werden; vielmehr trat dabei Zersetzung ein. Die Abscheidung der Base gelang aber durch Ausschütteln des mit K_2CO_3 neutralisierten Salzes mit Ä. Dasselbe

zers. sich leicht unter Bild. des Tetrasulfids; mit Silber bildet es ein Salz. Der Austausch der Imidogruppe durch Sauerstoff, durch Behandlung des Imids mit konz. Säuren gelang nicht; es trat vollständige Zers. ein.

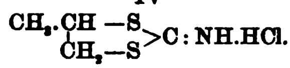
Aus Jodmethyl u. dem salzsauren Imid bildete sich *Methylimidomethenäthendisulfid*, $C_2H_4S_2.C:N.CH_3$, F. 182—184°; bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf das salzsaure Imid entsteht *Acetimidomethenäthendisulfid*, F. 69°. Hydroxylamin bildet *Oximidomethenäthendisulfid*, $C_2H_4S_2.C:NOH$, F. 126°, das *Phenylhydrazon*, $C_2H_4S_2.C:N.NHC_6H_5$, hat F. 88°; das Oxim konnte in Keton übergeführt werden. Durch Aminbasen wird aus dem Imid NH_3 abgespalten, u. es entstehen substituierte Imidbasen. Dargestellt wurden das *Äthylimidomethenäthendisulfid*, $C_2H_4S_2.C:NC_2H_5$, das *Allyl-*, *p-Tolyl-* u. das *p-Oxyphenylderivat*.

CS_2 reagiert mit dem salzsauren Imid unter Bild. von *Äthylensulfocarbonat* (III), F. 40—41°; dieses bildet mit Hydroxylamin das bei 126° schm. Oxim (s. o.); durch Behandlung des Körpers mit verd. HNO_3 wird ein Atom S durch O ersetzt, so daſs das direkt aus dem Imid nicht erhaltene Keton auf dem Umwege über das Äthylensulfocarbonat gewonnen wurde.

III



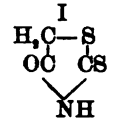
IV



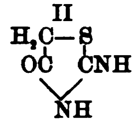
Ähnlich wie Äthylenrhodanid bildet auch *Propylenrhodanid* beim Kochen mit HCl u. Zinn das salzsaure Salz der Propylenbase (IV), F. 172—175°, deren Acetylderivat F. 59,5° besitzt. Trimethylenrhodanid giebt bei analoger Behandlung nur Trimethylenmerkaptan. (A. **262**. 61—81. Zürich. Lab. v. HANTZSCH.) BODLÄNDER.

A. Miolati, *Zur Konstitution der Rhodaninsäure.* Für die Rhodaninsäure wurde die Richtigkeit der ihr von LANGE u. LIEBERMANN (B. **12**. 1594) zugeschriebenen Konstitution (I) durch die folgenden Synthesen bewiesen:

I



II



Die Säure wurde erhalten aus Thiohydantoin (II) u. CS_2, aus Chloressigäther u. dithiocarbaminsaurem Ammon u. aus Rhodanessigäther u. H_2S. Demnach ist die Säure als *α-Keto-μ-sulfothiazolidin* aufzufassen. (A. **262**. 82—88. Zürich. Lab. v. HANTZSCH.) BODLÄNDER.

Rud. Schweitzer, *Die Acetylierung aromatischer Halogensubstitutionsprodukte.* GATTERMANN u. KÖRNER fanden, daſs halogenisierte Thiophene leicht durch Acetylchlorid u. $AlCl_3$ substituierbar sind. Vf. findet dies bei Monohalogensubstitutionsprodd. des Bzls. u. Naphtalins bestätigt, p-Halogendisubstitutionsprodd. (p-Dijodbzl. u. 1-4-Dibromnaphtalin) reagieren aber unter gewöhnlichen Bedingungen nicht.

Acetylbrombenzol, $C_6BrH_4.CO.CH_3$, Blättchen aus A., F. 51°, zll. in A., sll. in Ä., CS_2, Lg., Eg., Bzl.; *Acetyljodbenzol*, $C_6H_4J.CO.CH_3$, Tafeln aus Ä. u. wenig Lg., F. 85°, ll. in CS_2, A., Eg., Bzl., weniger in A., wl. in Lg.; *Acetyl-α-bromnaphtalin*, $C_{10}H_6Br.CO.CH_3$, Öl, K. 345—347°; *Acetyl-β-bromnaphtalin*, $C_{10}H_6Br.CO.CH_3$, kryst. aus Ä.-Lsg., F. 102°, sll. in CS_2, Eg., Bzl., ll. in A. u. Ä., wl. in Lg. (B. **24**. 550 bis 552. 9/3. [20/2.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

C. Willgerodt, *Nitrosierung von Nitroverbindungen durch Reduktion der in ihnen enthaltenen Nitrogruppen.* II. *Dinitrosonitrophenol*, $C_6H_2(NO)_2(NO_2)OH$. Man erhält es 1. durch Kochen von 1 Mol. Pikrylchlorid mit Eg. u. 2 Mol. KJ, welches in wenig W. gel. ist; 2. durch Kochen von Pikrylchlorid, Ameisensäure u. KJ; 3. durch Kochen von alkoh. Pikrylchloridlsg., die Verb. ist in den physikal. Eigenschaften der Pikrinsäure ähnlich, F. 122°, l. in sd. W., konz. Säuren u. organischen Lösungsmitteln, rötet Lackmuspapier nicht, Alkali erzeugt blutrote Lsg., zeigt keine

Nitrosoreaktion, ist sehr widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel. Das Dinitrosonitrophenol verbindet sich mit je 1 Mol. Anthracen zu $C_6H_2(NO)_2(NO_2)OH.C_{14}H_{10}$, gelbrote Nadeln, F. 160°, Acenaphten zu $C_6H_2(NO)_2(NO_2)OH.C_{12}H_{10}$, gelbe Nadeln, F. 168°, Naphtalin zu $C_6H_2(NO)_2(NO_2)OH.C_{10}H_8$, blafsgelbe Nadeln, F. 150—151°, u. Bzl., letztere Verb. verliert schon an der Luft Bzl.

II. *Dinitrosonitrophenylazobenzol*, $C_6H_2(NO)_2(NO_2).N:N.C_6H_5$, wird aufser durch Erhitzen von Pikrylphenylhydrazin mit A., auch durch Kochen dieser Verb. mit Eg.-KJ-Lsg. u. Eg.-KBr-Lsg., ferner aus Eg.-KJ-Lsg. u. Trinitrophenylazobenzol gewonnen. Auch Trinitroazobenzol wird durch Eg.-J-Lsg. reduziert, wobei das zweite Dinitrosonitrophenylazobenzol zu entstehen scheint.

III. *Dinitronitrosophenyl-p-bromazobenzol*, $C_6H_2(NO_2)_2(NO)N:N.C_6H_4.Br$. Kann aufser durch Behandeln von Pikrylphenylhydrazin mit Br in Chlf. oder aus Pikryl-p-bromphenylhydrazin auch durch Kochen von konz. rauchender Eg.-HBr-Lsg. mit Pikrylhydrazin oder Trinitrophenylazobzl. gewonnen werden. (B. **24**. 592—95. 9/3. [24/2.] Freiburg i. B.) WAGNER.

Robert Otto u. **Julius Tröger**, *Jodide aromatischer Sulfonsäuren*. Die Alkalisalze von Sulfinsäuren verhalten sich gegen Jod wie gegen Chlor u. Brom, d. h. nach

$$R.SO_2Na + J_2 = NaJ + R.SO_2J$$

entstehen Jodide der entsprechenden Sulfonsäuren. *p-Toluolsulfojodid*, $CH_3.C_6H_4.SO_2J$, aus verd. wss. Lsg. von p-Toluolsulfinsäure, Na u. alkoh. J-Lsg., schwefelgelbe, mikroskopische Krystalle, F. 84—85°, ll. in PAe., Bzn., Ä., CS_2; sd. W. verwandelt zum Teil in Sulfonsäure, zum Teil in Toluoldisulfoxyd, konz. KJ-Lsg., entzieht der Verb. J, A. löst allmählich zu Toluolsulfonsäureäthylester, hierbei entsteht etwas Säure u. etwas Disulfoxyd, h. Ammon bildet das Sulfamid; wss. Kali regeneriert Sulfinsäuresalz nach:

$$3C_7H_7SO_2J + 6KOH = 3C_7H_7SO_2K + 2KJ + KJO_3 + 3H_2O;$$

molekulares Silber bildet wesentlich Toluolsulfonsäure u. Toluoldisulfoxyd, vermutlich unter vorgängiger Bild. des Disulfons, $(C_7H_7SO_2)_2$. Das *Benzolsulfojodid*, $C_6H_5.SO_2J$, gelber Nd., F. 42—45°, verhält sich wie die Toluolverb., ein Präparat zersetzte sich im Sonnenlichte.

Die Vff. folgern aus dem Verhalten der Verbb., dafs diese teils als eigentliche Sulfojodide, $RS(O_2).J$, teils als halogenoxylhaltige Verbb., $R.S(O).O.J$, reagieren, es läge also ein Fall von Tautomerie vor.

Äthylsulfojodid war auf geschildertem Wege nicht zu erhalten. (B. **24**. 478—88. 9/3. [14/2.] Braunschweig. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

Robert Otto u. **Julius Tröger**, *Über die Einwirkung des Zinkäthyls auf die Jodide aromatischer Sulfonsäuren*. Verläuft wie die Rk. zwischen Sulfochloriden und Zinkäthyl, d. h. nach:

$$R.SO_2J + Zn(C_2H_5)_2 = (RSO_2)_2Zn + 2JC_2H_5$$

entsehen Jodäthyl und sulfinsaures Zink. Die Rk. erfolgt in Petroleumätherlösung zwar sofort, die Abscheidung des Zn-Salzes erfolgt aber erst nach einiger Zeit, z. B. beim Umgiefsen in ein anderes Gefäfs, ja auch in anderen PAe. und nehmen Vff. deshalb, u. da das einmal abgeschiedene Zn-Salz in PAe. unl. ist, an, dafs zwei desmotrope Modifikationen des Zn-Salzes bestehen, welche sich wie die Jodide unterscheiden sollen (s. vor. Ref.). (B. **24**. 488—91. 9/3. [19/2.] Braunschweig. Labor. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

Robert Otto u. **Julius Tröger**, *Kleine Mitteilungen über aromatische Thiosulfonsäuren*. 1. Benzolthiosulfonsaures K oder Na geht mit molekularem Ag in Ag_2S

u. sulfinsaures Salz über. 2. Benzol- u. p-toluolthiosulfosaures K löst Chlorsilber, beim Erkalten fallen Salze der empirischen Formel $(C_8H_5S_2O_2)_2KAg$ u. $(C_7H_7S_2O_2)_2KAg$ in Nadeln, die Toluolverb. l. sich noch weniger als die schon wl. Benzolverb. in k. W. 3. Benzol- u. toluolthiosulfosaures K geben mit wenig $FeCl_3$ beim Erwärmen benzol- u. toluolthiosulfosaures Eisenoxyd, mit überschüssigem $FeCl_3$ entsteht Eisenoxydulsalz u. Benzolsulfochlorid. 4. Konz. KHO-Lsg. führt die Thiosulfosäuren in Sulfinsäuren über. 5. p-Toluolthiosulfosaures K krystallisiert nach LUIGI BRUGNATELLI monosymmetrisch, 0,8854:1:1,6436, β 60° 8′, optische Axenebene = Symmetrieebene, Doppelbrechung +, $\varrho > \nu$. (B. **24**. 491—95. 9/3. [19/2.] Braunschweig. Labor. der techn. Hochsch.) WAGNER.

Oskar Widman, *Über die Konstitution des Cymols.* Cymol wurde zuerst aus Campher mit P_2O_5 dargestellt, später aus vielen anderen natürlich vorkommenden Stoffen gewonnen, der KW-stoff wurde dann durch verschiedene Forscher mit n-p-Propyltoluol identifiziert u. durch JACOBSEN, später von R. MAYER u. H. BONER als verschieden vom p-Isopropyltoluol (Cumol) erkannt. Zwischen Cymol u. Cumol schien ein genetischer Zusammenhang zu bestehen, so geht Cymol im Organismus in Cuminsänre über, ebenso beim Schütteln mit Natronlauge und Luft, Cumylchlorür giebt bei der Reduktion Cymol etc. Es schien also eine Umlagerung innerhalb der Propylgruppe stattzufinden. Bei näherer Verfolgung dieser Umlagerungen — **90**. II. 916—17 — stiefs Verf. auf Widersprüche und hat deshalb die früheren

	p-Methylpropylbenzol	p-Methyl isopropylbenzol	Cymol
	Wahre Eigenschaften		
Siedepunkt .	183—184°	—	175—176°
Spez. Gew. .	0,8682 (15°)	—	0,8602 (15°)
Geruch	Angenehm	Etwas herb	Etwas herb
Behand. mit HNO_3 (1,40)	Giebt nicht Tolylmethylketon	—	Giebt Tolylmethylketon
Ba-α-sulfonat	$\bar{A}_2Ba + H_2O$. Blätter. Verliert kein Wasser bei 100°	$\bar{A}_2Ba + 3H_2O$. Blätter. Verliert alles Wasser bei 100°	$\bar{A}_2Ba + 3H_2O$. Blätter. Verliert alles Wasser bei 100°
Na-α-sulfonat	$4\bar{A}Na + 5H_2O$. Tafeln	—	$\bar{A}Na + 5H_2O$ (SIEVEKING). $\bar{A}Na + 3H_2O$ (PATERNÒ)
α-Sulfamid .	Grofse Tafeln. F. 102—103°	Blätter. F. 115—116°	Blätter. F. 115—116°
Ba-β-sulfonat	$\bar{A}_2Ba + 4H_2O$. Kurze Nadeln.	—	—
β-Sulfamid .	Schuppen. F. 112—113°	—	Schuppen 148° (REMSEN & DAY)
	Eigenschaften nach FITTIG, SCHÄFFER & KÖNIG (F., S. & K.), FITTICA (F.), JACOBSEN (J.) und R. MEYER & BONER (M. & B.)		
Siedepunkt .	178—179° F., S. & K., 175—176° F., J.	171—172° J.	—
Behand. mit HNO_3 (1,40)	Giebt Nitroderivat F.	—	Giebt Nitroderivat F.
Ba-α-sulfonat	$\bar{A}_2Ba + 3H_2O$. Blätter. F., S. & K., J.	$\bar{A}_2Ba + H_2O$. Warzen von feinen Nadeln J., M. & B.	—
α-Sulfamid .	Blätter. F. 111—112° J.	Grofse Blätter. F. 97—98° J.	Blätter. F. 112° J.

Unterss. über Cymol revidiert und dabei gefunden, dafs *Cymol* nicht p-Methylpropylbenzol ist, sondern p-Methylisopropylbenzol. Hierdurch fällt alles Rätselhafte weg, die Umlagerungen existieren überhaupt nicht. Die wahren Eigenschaften der in Frage kommenden Verbb. hat Vf. mit den Eigenschaften, die frühere Autoren angeben, in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt.

Hervorzuheben ist, dafs Thymol, Carvacrol u. Campher nunmehr auch als Isopropylderivate zu betrachten sind. Oxydiert man n-p-Propyltoluol in alkal. Lsg. mit $KMnO_4$, so wird lediglich Terephtalsäure erhalten, die Isoverb, liefert bekanntlich (B. **19.** 583) neben wenig Terephtalsäure Oxyisopropylbenzoësäure. (B. **24.** 439—55. 9/3. [9/2.].) WAGNER.

Oskar Widman, *Über Äthylpropylbenzole.* Vf. kritisiert sehr scharf die Unters. von V. D. BECKE (**91.** I. 57). Die beschriebenen Verbb. können nicht als rein betrachtet werden. Den Beweis hierfür liefert Vf. durch Thatsachen beim *p-Äthylpropylbenzolsulfamid*, das nach BECKE bei 84° schm. Hier hat BECKE nicht erkannt, dafs zwei Sulfonsäuren entstehen, sein Sulfamid ist offenbar ein Gemisch der beiden isomeren, die von WIDMAN **90.** II. 917 beschrieben sind. *β-p-Äthylpropylsulfamid* krystallisiert nach HÖGBOM hexagonal, rhomboedrisch-hemiëdrisch 1 : 1,0365. (B. **24.** 456—59. 9/3. [9/2.] Upsala. Univ.-Lab.) WAGNER.

Eduard Fabini, *Das Phenerythren, der Farbstoff der roten Carbolsäure.* Dieser Farbstoff bildet sich in metallhaltiger Carbolsäure, u. z. immer nur in den ammonphenylathaltigen, daher zerflossenen Teilen derselben. Durch Aussickernlassen der gefärbten Partien (wohl auch durch Zentrifugieren) kann die krystall. Carbolsäure davon befreit werden. Obwohl reines Phenerythren in PAe. l. ist, kann man es damit doch nicht der Carbollsg. entziehen; die Entfernung des Farbstoffes aus der Carbolsäure mittels PAe. beruht auf einer blofs mechanischen Verdrängung der verflüssigten Partien (**91.** I. 356. 401. 448). (PP. **24.** 105. 8/2. Jassy.) PROSKAUER.

Robert Otto, *Bemerkung zu dem Aufsatze des Herrn M. Georgescu: Über Schwefligsäureester der aromatischen Reihe* (vergl. **91.** I. 541). Vf. hat Benzol- und p-Toluolsulfonsäurephenyläther bereits B. **19.** 1832 beschrieben. (B. **24.** 643—44. 9/3. [27/2.] Braunschweig.) WAGNER.

Ad. Claus u. **W. Scheulen,** LXXXI. *Zur Kenntnis der Bromnitrobenzoësäuren.* Im Anschlufs an frühere Unterss. (**88.** 519; **89.** II. 129. 180) wurden von den noch unbekannten Bromnitrobenzoësäuren zwei aus den entsprechenden Anilinen mittels Ersetzung des Amidrestes durch Carboxyl dargestellt (W. SCHEULEN, Inaug. Diss. Freiburg i. B. 1888). Diese sind: 1. m-Brom-p-nitrobenzoësäure, $C_6H_3.Br^3.(NO_2)^4(CO_2H)^1$ (F. 197°, farbl. Nadeln, wl. in k. W., ll. in A., Ä., Chlf.). Darst.: m-Bromacetanilid wird zu (3)-Brom-(4)-nitracetanilid, $C_6H_3.Br.NO_2.NH_2.C_2H_3O$ (fast farbl. Nadeln, nicht flüchtig mit Wasserdampf) nitriert, dieses mit Schwefelsäure entacetyliert, das gewonnene m-Brom-p-nitranilin (F. 172°, gelbe Nadeln aus A.), diazotiert u. das aus dem Diazoprod. mittels Kupfercyanür erhaltene m-Brom-p-nitrobenzonitril, $C_6H_3.Br.NO_2.CN$ (F. 104°, farbl. bis schwach gelbl. Nadeln, ll. in Bzl.) durch Schwefelsäure zu Bromnitrobenzoësäure verseift. Salze der (3)-Brom-(4)-nitrobenzoësäure: a. Natriumsalz, $C_6H_3.(Br)^3(NO_2)^4(CO_2Na)^1$, gelbliche Warzen, ll. in W., A.; b. Kaliumsalz (mit $2\,H_2O$), krystallinisch, ll. in W., A.; c. Bariumsalz, $(C_6H_3.Br.NO_2.CO_2)_2Ba + {}^1/_2\,H_2O$, hellgelbliche Nadeln aus h. W.); d. Bleisalz (mit $1\,H_2O$), wl. in W.; e. Silbersalz, weifser Nd.; f. Kupfersalz, hellgrüne Prismen, ll. in W. — 2. p-Brom-o-nitrobenzoësäure, $C_6H_3.Br^4.(NO_2)^2(CO_2H)^1$ (F. 163°, farbl., säulenförmige Nadeln, wl. in k. W., ll. in h. W., A., Ä., Chlf., Bzl.). Darst.: p-Bromacetanilid wird nitriert, das Nitroprod. zu p-Brom-o-nitranilin (F. 112°, goldgelbe Nadeln) verseift, dieses diazotiert, aus dem Diazoprodukte das p-Brom-o-nitrobenzonitril, $C_6H_3.Br^4.(NO_2)^2(CN)^1$ (F. 99°, gelbl. Nädelchen, l. in h. W., ll. in A. etc.), hergestellt u. dieses zu p-Brom-o-nitro-

benzoësäure verseift. Salze der letzteren: a. Natriumsalz, farbl. bis gelbl. Nadeln, ll. in W., A.; b. Kaliumsalz, rein weiſse Nädelchen, ll. in W., A.; c. Calciumsalz (2 Mol. H_2O), farbl. Nadeln aus W., d. Bariumsalz, farblose Nadeln aus W., e. Bleisalz (1 H_2O), farbl. Nadeln, f. Kupfersalz (7 H_2O), dunkelgrünblaue Krystallaggregate aus W.; g. Silbersalz, weiſser Nd. — 3. p-Brom-o-amidobenzoësäure, $(C_6H_3.Br^4.(NH_2)^2.(CO_2H)^1$ (F. 222°, farbl. Nadeln aus h. W., ll. in A., Ä., Chlf.), erhalten aus der entspr. Nitroverb. durch Red. mit $SnCl_2$ in Eg.-Lsg. — Salze derselben: a. Bariumsalz (1 H_2O), farbl. Nadeln; b. Calciumsalz ($^1/_2 H_2O$), metallisch glzd. Nadeln oder Blättchen; c. Silbersalz, weiſser, flockiger Nd., fast unl. in W. (Jpr. [2.] **43.** 200—207. [3/2.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

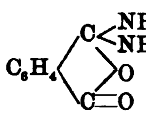
Victor Auger, *Chloride von zweibasischen Säuren.* Die Unters. dieser Verbb. ist noch wenig vorgeschritten. Die einzigen Chloride, welche man näher untersucht hat, sind das Succinylchlorid und das Phtalylchlorid, deren Rkk. mit wenigen Ausnahmen nicht auf die symmetrischen Formeln I und II, sondern auf die unsymmetrischen Formeln III u. IV führen.

I II III IV

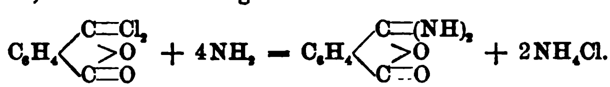


Der Zweck vorliegender Arbeit ist, für das Succinyl- u. Phtalylchlorid die Notwendigkeit der unsymmetrischen Formeln nachzuweisen u. gleichzeitig diesen Beweis auch für andere Säurechloride zu führen. Zu diesem Zwecke werden dieselben je nach der Stellung ihrer Hydroxyle in verschiedene Familien eingeteilt, u. zwar:

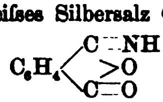
Säuren, deren Hydroxyle sich in γ-Stellung befinden. Phtalylchlorid. Nach einigen historischen Bemerkungen knüpft Vf. hier an die Versuche von KUHARA (**81.** 457) über die *Einw. von Ammoniak auf Phtalylchlorid* an, mit der Absicht, die unsymmetrischen Produkte zu isolieren, welche sich bei dieser Rk. bilden können.



Operiert man dabei in der Kälte, so erhält man ganz andere Prodd. als Phtalimid u. Phtalaminsäure, und zwar das *unsymmetrische Phtalamid* (siehe nebenstehende Formel). Das Phtalamid ist in k. W. unl., krystallisiert in mikroskopischen Rhomboedern und zers. sich bei 219—220°, indem es schm., langsam NH_3 entwickelt u. sich in Phtalimid verwandelt. Die einzige Formel, welche man logischer Weise für diese Verb. annehmen kann, ist die, welche sie als Derivat des unsymmetrischen Phtalylchlorids erscheinen läſst, nach der Gleichung:



Durch Fällung selbst sehr verd. Lsgg. dieses Phtalamids mit Silbernitrat erhält man ein weiſses Silbersalz $C_8H_4O_2NAg$, welches das Salz eines *unsymmetrischen Phtalimids* darstellt.



Dieselbe Verb. (siehe nebenstehende Formel) erhält man durch Zers. des unsymmetrischen Phtalamids durch HCl in freiem Zustande. Das unsymmetrische Phtalimid besitzt nicht nur dieselbe empirische Formel wie das symmetrische, sondern auch dieselben Eigenschaften. Erhitzt man es sehr langsam, so erhält man auch den F. des Phtalimids, so daſs man bei oberflächlicher Beobachtung beide verwechseln kann. Erhitzt man aber das unsymmetrische Imid rasch auf ungefähr 145°, so schm. es zu einer klaren Fl., welche im Verlaufe einer halben Minute fest wird u. dann bei 228°, dem F. des symmetrischen Phtalimids, schm. Es hat also

ein Übergang aus der unsymmetrischen in die symmetrische Form $C_6H_4<^{CO}_{CO}>NH$ stattgefunden. Von anderen Eigenschaften, welche die beiden Imide unterscheiden, ist die Einw. von sd. W. zu erwähnen, durch welche das unsymmetrische Imid in saures Ammoniumphtalat umgewandelt wird. Das unsymmetrische Imid hat ferner ausgeprägtere saure Eigenschaften als das symmetrische Imid u. zers. $BaCO_3$ bereits in der Kälte.

Unter besonderen Umständen erhält man bei Darst. des symmetrischen Imids ein in langen Nadeln krystallisierendes Nebenprod., das *Phtalsäureanhydridphtalimid*, $C_8H_4O_2NH.C_8H_4O_3$, welches beim Erwärmen sich in seine beiden Komponenten spaltet.

Succinylchlorid. Einwirkung des Succinylchlorids auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium. Nimmt man dieselbe in der Kälte vor, so entstehen drei Verbb., die man durch fraktionierte Krystallisation trennen kann: *Diphenylsuccinid* oder *γ-Diphenyloxybuttersäurelakton*, schm. bei 90°, unl. in W., wl. in k. A., ll. in h. A., unl. in k. Alkalien. Dafs die Substanz die nebenstehende Formel u. nicht die eines Diketons, $C_6H_5CO.C_2H_4-COC_6H_5$, erhalten mufs, geht aus der Möglichkeit hervor, sie durch Erhitzen mit Kali in *γ-Diphenyloxybuttersäure*, $CO-OH-C_2H_4-C<^{OH}_{(C_6H_5)_2}$, überzuführen. Dieselbe schm. bei 145° u. spaltet sich dann in W. und das bei 90° schm. Lakton. Die Beständigkeit dieser Säure bei verhältnismäfsig so hohen Temperaturen ist bemerkenswert. Die zweite Verb., welche sich bei Einw. von Succinylchlorid auf Benzol bildet, ist das *αβ-Dibenzoyläthan*, welches oben bereits erwähnt wurde, $C_6H_5CO-C_2H_4-COC_6H_5$. Dasselbe schm. bei 134° und ist in Alkalien vollständig unl. Diese Eigenschaft macht die Laktonformel unmöglich u. führt zu der Formel eines symmetrischen Diketons, welche auch durch die Formel eines Dioxims, des Diacetoxims, $C_6H_5.C(NOH).C_2H_4.C(NOH).C_6H_5$, bestätigt wurde. Die dritte Verb., welche sich bei der Einw. von Succinylchlorid auf Benzol bildet, ist etwas *β-Benzoylpropionsäure*.

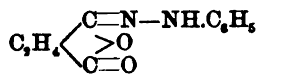
$$\begin{array}{l} CH_2-C{=}(C_6H_5)_2 \\ \;|\qquad\quad >O \\ CH_2-C{=}O \end{array}$$

Nach diesen Verss., bei welchen das Succinylchlorid teils als symmetrische, teils als unsymmetrische Verbindung reagiert, könnte man dasselbe als ein Gemenge von symmetrischem u. unsymmetrischem Chlorid ansehen. Indessen verliefen die Verss., um hierüber Klarheit zu erlangen, resultatlos. Auch gegen Ammoniak verhält sich das Succinylchlorid unsymmetrisch, indem es Vf. gelang, das *Succinamid* von nebenstehender Form zu erhalten, welches in Nadeln krystallisiert, die zu Sphaerokrystallen vereinigt sind, sll. in W., wl. in A., unl. in Ä. Dieses Amid schm. bei 90—95° u. verliert etwas über dieser Temperatur NH_3, wobei es sich etwas schwärzt. Mit Silbernitrat erhält man daraus das fast unl. Silbersalz $C_4H_4O_2NAg$, aus welchem indes das freie Imid nicht dargestellt werden konnte.

$$\begin{array}{l} CH_2-C{=}(NH_2)_2 \\ \;|\qquad\quad >O \\ CH_2-C{=}O \end{array}$$

Nachdem somit festgestellt war, dafs das Succinylchlorid eine dem Phtalylchlorid analoge Konstitution besitzt, wurde die Unters. auf das *Sulfosuccinyl* ausgedehnt, welches $C_2H_4<^{CO}_{CO}>S$ formuliert wird, welches aber aus dem Succinylchlorid abstammend auch die Formel $C_2H_4<^{CS}_{CO}>O$ haben kann. Das Sulfosuccinyl wurde in verschiedener Weise dargestellt u. daraus das Hydrazid u. die Hydrazinsäure dargestellt, um die Stellung des S im Molekül zu bestimmen. Die *Isothiosuccinophenylhydrazinsäure*, $COOH-C_2H_4-C<^{N-NH.C_6H_5}_{SH}$, bildet sich bei der Mischung k. wss. oder alkoh. Lsgg. von Phenylhydrazin mit Sulfosuccinyl in den entsprechenden

Verhältnissen, wobei es merkwürdig scheint, dafs sich die Verb. ohne H_2S-Entwickelung bildet, um so mehr als nach den Versuchen des Vfs. das Thiophtalsäureanhydrid unter dem Einflusse von Phenylhydrazin in der Kälte H_2S entwickelt. Die mit dieser Entwickelung verbundene Zers. tritt aber von selbst nach kurzer Zeit in der alkoh. Lsg. oder beim Erhitzen auf 120° ein, und es entsteht dann das unsymmetrische *Succinophenylhydrazid*, ein farbloses, in W. u. A. unl. Pulver, welches



bei 216° schm. und bei höherer Temperatur siedet. Krystallisiert man dann die übergehende Masse aus A. um, so erhält man grofse, farblose, bei 155° schm. Blättchen. Diese Eigenschaften sind die des Succinylphenylhydrazins von Hötte, $C_2H_4<^{CO}_{CO}>N-NH.C_6H_5$, und der Vers. läfst daher keinen Zweifel über die unsymmetrische Konstitution des bei 216° schm. Hydrazids.

Die folgende Verb., die *Succinophenylhydrazinsäure*, $COOH-C_2H_4-CONH-NH-C_6H_5$, ist zwar kein Derivat des Sulfosuccinyls, ist indes zur Diskussion der Formeln ebenfalls nötig und soll hier eingeschaltet werden. Man erhält sie durch Einw. von alkoh. Lsgg. von Phenylhydrazin u. von Bernsteinsäureanhydrid in weifsen, bei 110—120° schm. Nadeln, welche sich dabei vollständig in das von Hötte beschriebene symmetrische Hydrazid, F. 155°, unter Wasserverlust umwandeln. Da die Succinophenylhydrazinsäure ein symmetrisches, die Isothiosuccinophenylhydrazinsäure ein unsymmetrisches Hydrazid giebt, so können beide nicht durch analoge Formeln ausgedrückt werden.

Durch Reduktion des Sulfosuccinyls mit Na-Amalgam erhält man eine Aldehydverbindung, die sich mit Phenylhydrazin verbinden kann, sie mufs als Analogon des des Thiophtalids angesehen werden, d. h. eine unsymmetrische Formel haben.

Säuren, deren Hydroxyle sich in α-Stellung befinden. Oxalsäure. Weder Anhydrid, noch Chlorid sind bekannt. Vf. macht nur einige historische Bemerkungen darüber. *Säuren, deren Hydroxyle sich in β-Stellung befinden. Malonylchlorid,* $COCl-CH_2-COCl$. Läfst man dieses Chlorid in der Kälte oder in der Wärme auf Benzol bei Ggw. von Chloraluminium einwirken, so erhält man nur schlechte Resultate. Am besten verfährt man auf Umwegen, indem man das Chlorid in einem inaktiven Lösungsmittel auf viel überschüssiges Chloraluminium wirken läfst, wobei sich unter lebhafter Rk. HCl entwickelt. Die erhaltene Schwefelkohlenstofflösung enthält ein mit Chloraluminium verbundenes Säurechlorid, es genügt, nach Verjagung des gröfsten Teiles des Schwefelkohlenstoffes Benzol u. dann Chloraluminium zuzusetzen, um reichliche HCl-Entwickelung zu erhalten. Man vollendet die Rk. durch Erhitzen auf 40° u. bringt die ganze M. in W. Die oben schwimmende Benzolschicht enthält neben einer aluminiumhaltigen, organischen Verb.:

Dibenzoylmethan. Diese Rk. zeigt, dafs das Malonylchlorid symmetrisch ist. Neben dieser Verb. entstand bei manchen Darstellungen auch eine krystallisierte saure Verb., welche sich mit Eisenchlorid violett färbte u. durch Einw. von Wärme Acetophenon gab, unzweifelhaft Benzoylessigsäure. Um die Allgemeinheit der Rk. zu zeigen, stellte Vf. ferner Äthylmalonylchlorid dar u. liefs dieses auf Bzl., Toluol u. Äthylbenzol einwirken. Einige dieser Verbb. sind schon durch frühere in Gemeinschaft mit Béhal veröffentlichte Arbeiten des Vfs. bekannt gemacht worden, deren Referate mit zu benutzen sind (**90.** I. 313. 524.).

Dibenzoyläthylmethan, $C_2H_5-CH=(COC_6H_5)_2$, farblose Nadeln, welche bei 87° schm. Bei der Darst. wird gewöhnliche Temperatur eingehalten, läfst man dieselbe auf 70—80° steigen, so erhält man als Nebenprod. Propylphenylketon, $C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-CH_3$, u. noch eine Verb., welche mit Alkalien rote Salze giebt. *Methylditoluylmethan,* $CH_3-CH=(COC_6H_4-CH_3)_2$, weifse Nadeln, welche bei 192° schm. *Diäthylbenzoyläthylmethan,* $C_2H_5-CH(COC_6H_4-C_2H_5)_2$.

Säuren, deren Hydroxyle sich in δ-Stellung befinden. Glutarylchlorid, $COCl-CH_2-CH_2-CH_2-COCl$, giebt bei Einw. auf Benzol bei Ggw. von Chloraluminium *α-γ-Dibenzoylpropan*, $COC_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-COC_6H_5$. Dasselbe bildet fettglänzende Blättchen, welche bei 62—63° schm. Zur weiteren Charakterisierung der Verb. als Diketon wurde das *Diacetoxim* dargestellt. Neben dem Propan entsteht bei der Rk. die *p-Benzoylbuttersäure*, $C_6H_5-COCH_2-CH_2-CH_2-COOH$, glänzende Krystalle, wl. in W., F. 125—126°.

Säuren, deren Hydroxyle sich in ϑ-Stellung befinden. Sebacylchlorid, $COCl-(CH_2)_8-COCl$. Man erhält dasselbe durch Einw. von PCl_5 auf Sebacinsäure. Nach Vertreibung des Phosphoroxychlorids destilliert man im luftverdünnten Raume. Das Sebacylchlorid destilliert unter 75 mm bei 220°, unter 30 mm Druck bei 203°, es ist eine farblose klebrige Fl. Das Chlorid wurde zur Darst. des Sebacinsäureanhydrids benutzt durch Einw. auf sebacinsaures Natrium. Dasselbe bildet bei 78° schm. Krystalle, welche durch Erhitzen mit W. langsam in Sebacinsäure übergehen. Bei der Einw. von Sebacylchlorid auf Benzol bei Ggw. von Chloraluminium entsteht *Dibenzoyloctan*, $C_8H_{16}=(COC_6H_5)_2$, in bei 88—89° schm. Krystallen. Dieses Diketon ist sehr beständig u. wird von sd. wss. oder alkoh. Kali kaum angegriffen. Aus diesem Grunde giebt Vf. demselben die symmetrische Formel. Als sekundäres Prod. entsteht bei der Darst. des Dibenzoyloctans die *Benzoylnonylsäure*, $COOH-C_8H_{16}-COC_6H_5$, welche aus W. mit wenig A. in silberglänzenden Blättchen krystallisiert, die bei 78—79° schm.

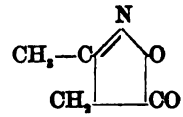
Es folgt also aus diesen Unterss., daſs das Phtalyl- u. Succinylchlorid, sowie das Sulfosuccinyl unsymmetrisch, das Malonyl-, Glutaryl- u. Sebacylchlorid symmetrisch gebaut sind. (An. [6.] **22**. 289—368. März.) SACHSSE.

J. Bredt, *Über die Einwirkung von Natriumacetessigester auf Benzolmalonsäureester.* Wenn es gelang, aus den Kondensationsprodd. von Aldehyden mit Malonsäureester $R:C(COOC_2H_5)_2$ u. einem Mol. Natriumacetessigester eine Verbindung: $\genfrac{}{}{0pt}{}{R-CNa(COOC_2H_5)_2}{CH_3.CO.CH.COOC_2H_5}$ zu erzeugen, analog der Verb. von Natriummalonsäureester u. Phtalylmalonsäureester (**88**. 11), so schien damit eine allgemeine Methode zur Darstellung von δ-Ketonsäuren u. den daraus zu reduzierenden δ-Laktonen gegeben. Aus Benzalmalonsäureester u. Natracetessigester in alkohol. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur entsteht aber eine einbasische $C_{18}H_{20}O_6$, F. 155°, welche noch untersucht wird. (B. **24**. 603—5. 9/3. [21/2.] Bonn. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. Hantzsch, *Über die Einwirkung des Hydroxylamins auf β-Ketonsäuren und β-Diketone.* α-Ketonsäuren bilden nur selten die beiden stereoisomeren Oxime (**91**. I. 407) und auch dann ist die Konfiguration $\genfrac{}{}{0pt}{}{X-C-COOH}{HON}$ labil, bei den β-Ketonsäuren kommt sie überhaupt nicht vor, da sich deren Oxime sofort in Ketoximsäureanhydride (Isoxazolone **91**. I. 360) verwandeln. Dies ist nur möglich, wenn ausschlieſslich die zweite Modifikation vorliegt.

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{X-C-CH_2-CO}{N-OH\quad OH} - H_2O + \genfrac{}{}{0pt}{}{X-C-CH_2-CO}{N\text{———}O}.$$

Aus Hydroxylamin u. Acetessigester entsteht in alkal. Lsg. das isomere Anhydrid der β-Oximidobuttersäure, das *Methylisoxazolon*:



Nadeln, F. 169—170° unter Zers., wl. in k. W. und Ä., ll. in h. W. u. A., schwache Base, in wss. oder alkal. Lsg. muſs die Verb. als Oximidobuttersäure angenommen werden, deren Ba-Salz, $(C_4H_6O_3N)_2Ba + 2H_2O$, mikr. Nadeln, sll., dient zur Reinigung. Mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid bildet das Isoxazolon ein Acetylderivat $C_{10}H_{12}N_2O_4$,

Blättchen aus W., F. 135—136°. In neutraler Lösung wollte WESTENBERGER den Oximidobuttersäureester erhalten haben, das Prod. ist aber eine Verb. $C_{28}H_{26}N_4O_7$, die aus diesem durch partielle Verseifung und gleichzeitige Anhydrisierung nach:

$$4C_6H_{11}NO_3 = C_{28}H_{26}N_4O_7 + 2C_2H_5OH + 3H_2O.$$

entstanden sein kann.

Alkalien, selbst Na_2CO_3 verseifen die Verb. sehr leicht zu Methylisoxazolon, die gleiche Zersetzung erfährt sie durch sd. W. u. durch Erwärmen mit Salzsäure. Ammoniakalische Hydroxylaminlsg. erzeugt aus Acetessigester ein Öl, das wahrscheinlich die Hydroxamsäure der Acetessigsäure, $CH_3.CO.CH_2.C(OH):NOH$, ist, aber nicht rein erhalten wurde. Aus Benzoylessigester erzeugt Hydroxylamin, gleichviel ob in saurer, neutraler oder alkal. Lsg. stets Phenylisoxazolon (CLAISEN u. ZEDEL, **91.** I. 360). Ammon bildet mit diesem nicht, wie bei dem Methylisoxazolon, das Ammonsalz der β-Oximidophenylpropionsäure, sondern eine allerdings leicht wieder zerfallende Verb. $C_9H_7NO_2.NH_3$ entweder mit der Gruppe $C(OH)NH_2$ wie im Aldehydammoniak oder das Ammonsalz des Phenyloxyisoxazols, Blätter, F. 167—168°. Beim Erhitzen mit 3 Vol. konz. HCl auf 120° wird die Methylverb. nicht verändert, die Phenylverb. liefert Acetophenonoxim. Konz. H_2SO_4 liefert dessen Zersetzungsprodd. Man darf annehmen, daſs das Phenylisoxazolon zunächst in β-Oximidophenylpropionsäure übergeht u. diese in der Form $\begin{array}{l}C_6H_5-C-CH_2-COOH\\ \quad\;\; HON\end{array}$ Kohlensäure abspaltet. Zu der Abhandlung von CLAISEN (**91.** I. 403) bemerkt Vf., daſs die leichte Ringbildung aus Benzoylacetonoxim und die schwierige aus Benzoylaldoxim sich leicht durch seine stereochemischen Anschauungen erklären. Vom Benzoylacetonoxim ist die Formel I die begünstigte, da Nachbarschaft von CH_3 und OH, wie in II, noch nie hat nachgewiesen werden können. Im Benzolaldoxim ist gerade diese Form (IV) stabil gegenüber III, da die Aldoxime der Fettreihe „Nitriloxime" sind.

$$\begin{array}{cc} \text{I} & \text{II} \\ \begin{array}{r}C_6H_5.CO.CH_2.\underset{\Vert}{C}.CH_3\\ HO.N\;\;\;\;\;\end{array} & \begin{array}{l}C_6H_5.CO.CH_2.\underset{\Vert}{C}.CH_3\\ \qquad\qquad\quad\;\; N.OH\end{array} \\ \text{III} & \text{IV} \\ \begin{array}{r}C_6H_5.CO.CH_2.\underset{\Vert}{C}.H\\ HO.N\;\;\end{array} & \begin{array}{l}C_6H_5.CO.CH_2.\underset{\Vert}{C}.H\\ \qquad\qquad\quad\;\; N.OH\end{array} \end{array}$$

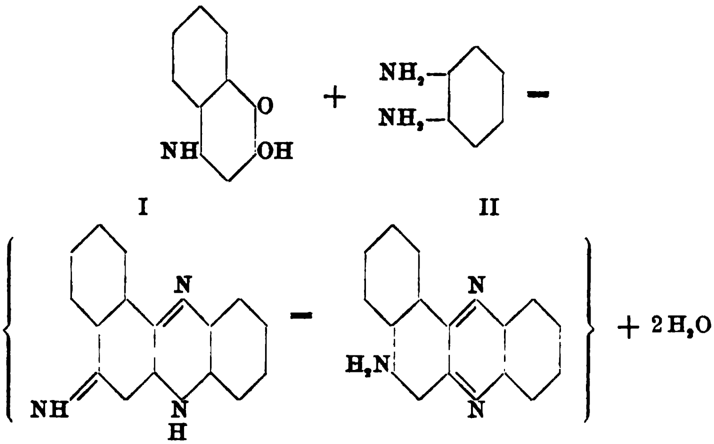
(B. **24.** 495—506. 9/3. [16/2.] Zürich.) WAGNER.

Aug. Bischler, *Über Phenmiazin.* *Phen-β-methylmiazin* entsteht nach:

$$C_6H_4{<}\begin{array}{l}NH.CO.CH_3\\ CHO\end{array} + NH_3 = C_6H_4{<}\begin{array}{l}N\text{——}\underset{\Vert}{C}.CH_3\\ CH-N\end{array} + 2H_2O$$

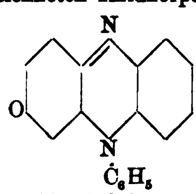
aus 5 Tln. o-Acetamidobenzaldehyd u. 20 Tln. alkohol. NH_3 nach 2 Stunden bei 100°, F. 35,5°, K_{718}. 235°, hygroskopisch, in organischen Lösungsmitteln ll., weniger in W., $C_9H_8N_2.HCl$, gelbe Krystalle, $(C_9H_8N_2)_2.H_2PtCl_6$, gelber Nd. Die Rk. ist allgemein giltig, entsprechend reagieren o-Amidoketone u. o-Amidosäuren, z. B. entsteht aus Acetyl-o-amidoacetophenon das Phendimethylmiazin. (B. **24.** 506—8. 9/3. [16/2.].) WAGNER.

Fr. Kehrmann u. J. Messinger, *Über Beziehungen der Eurhodine zu den Indulinen und Saffraninen.* I. *Über Synthesen aus o-Amidodiphenylamin und Oxychinonen.* KEHRMANN hat **90.** II. 385 über die glatte Bildung von hydroxylierten u. amidierten Phenazinen u. Naphtophenazinen aus o-Diaminen u. Oxy-p-chinonen, bez. Oxy-p-chinonimiden berichtet, z. B. nach:

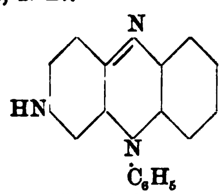


entsteht α-Amidonaphtophenazin (FISCHER u. HEPP **90**. I. 1023). Es blieb dahingestellt, ob den Amidoazinen II nicht überhaupt die als Zwischenform I angenommene Chinonimidformel zukomme. Tautomerie erschien jedenfalls wahrscheinlich u. da in solchem Falle beide Formen erfahrungsmäfsig existenzfähig werden, sobald das bewegliche H-Atom durch ein Alkyl ersetzt wird, haben die Vff. die Rk. unter Anwendung eines monalkylierten o-Diamins — o-Amidodiphenylamin **90**. II. 302 — ausgeführt u. hierbei die alkylierten Chinonimidderivate erhalten. Mit Oxynaphtochinon entstand *Rosindon*, mit Oxynaphtochinonimid das *Rosindulin*, beide bekannt, mit Chlordioxychinon das Chloroxy-phenindulon, $C_{18}H_{11}N_2ClO_2$, schokoladebraune Blätter aus sd. Eg., F. 270—272° unter Zersetzung, unl. in W., wl. in sd. A. u. k. Eg., kl. in Ä., zl. in sd. Eg., Benzoylester, $C_{25}H_{15}ClN_2O_3$, gelbe Nädelchen aus A., F. 234—235°, unl. in W., ll. in A., Ä., Eg. u. mit Dioxythymochinon das Oxythymophenindulon, $C_{22}H_{20}N_2O_2$, rote Tafeln aus sd. A., F. 174—175°, unl. in W., zl. in Ä., ll. in sd. A. u. Eg. Isomere wurden in diesen beiden Fällen nicht erhalten.

Zur Nomenklatur schlagen die Vff. vor, den Namen Rosindon durch *Rosindulon* (rationell: Naphtophenindulin) zu ersetzen, da als Indone schon die Ketoindenderivate bezeichnet werden. *Indulone* wären demnach die Ketoderivate, welche den als Induline bezeichneten Imidkörpern entsprechen, z. B.:



Phenindulon



Phenindulin.

(B. **24**. 584—92. 9/3. [21/2.] Aachen. Anorg. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

Angelo Angeli, *Über die Einwirkung von Harnstoff auf Benzil.* Vf. hat diese neuerdings von ANSCHÜTZ u. GELDERMANN unters. Rk. (**91**. I. 534) bereits **89**. I. 499 beschrieben. (B. **24**. 606. 9/3. [25/2.] CIAMICIAN's Lab. Bologna.) WAGNER.

Rud. Schweitzer, *Die Mandelsäuren des Naphtalins und das β-Naphtylmethylketon.* Vf. bestätigt (s. **91**. I. 80), dafs beim Acetylieren des Naphtalins α- und β-Naphtylmethylketon erhalten wird, aus dem Gemisch der Ketone erhielt er durch Bromieren u. Kochen mit KHO die Naphtyloxyessigsäuren. Man trennt durch die Ba-Salze, das β-Salz ist schwerer löslich. Den F. der *β-Naphtyloxyessigsäure* findet

Vf. bei 158° (CLAUS u. TERSTEEGEN a. a. O., F. 176°) und beschreibt ihren Äthylester, $C_{14}H_{14}O_3$, Nadeln aus Lg., F. 87°, Methylester, Nadeln aus A., F. 75°, Acetylderivat, $C_{14}H_{12}O_4$, F. 150°, Amid, $C_{12}H_{11}O_2N$, Blättchen aus A., F. 227—228°. Die Mutterlauge vom *β*-Salz wird in den Methylester verwandelt und dieser mit kaltem PAe. geschüttelt, das nur *α*-Ester (F. 79°) löst. Die *α*-Säure (F. 91—93°) hält Vf. für identisch mit der von BRANDIS (**89**. II. 682) vom F. 81°, da beider Silbersalze sich an der Luft rot färben. (B. **24**. 546—49. 9/3. [20/2.] Karlsruhe. Techn. Hochsch.)

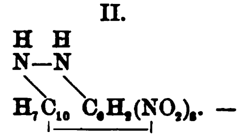
WAGNER.

C. Willgerodt u. Fr. Schulz, LXXIX. *Über Pikryl- und α-Dinitrophenyl-α- und β-Naphtylhydrazine, sowie einige Derivate derselben.* Pikrylnaphtylhydrazine, von welchen eine rote, krystallinische, stabile Modifikation und eine gelbe, amorphe, labile existieren, werden durch Einw. alkoh. Lsgg. von Pikrylchlorid auf die Naphtylhydrazine, bez. deren salzsaure Salze erhalten. Die gelben labilen Verbb. gehen durch Erwärmen in die roten, stabilen über. Solche sind: 1. *Pikryl-α-naphtylhydrazine*, $C_{16}H_{11}N_5O_6$: a. stabile Verb. (Z. 176° unter Aufschäumen, rotbraune Prismen, unl. in W., l. in Ä., A., Bzl. etc.), von weder sauren, noch basischen Eigenschaften, erhalten durch Einw. obiger Ingredienzien in der Wärme, b. labile Verb. (schon teilweise Umwandlung in die stabile Verb. beim Übergiefsen mit Lösungsmitteln, sonst bei 140°), erhalten bei 30—40°. Beide Modifikationen liefern folgende Derivv.: *α. Pikryl-α-azonaphtalin*, $C_{16}H_9N_5O_6$ (F. 226° unter Zers., rotgelbe Nädelchen, ll. in Eg., l. in Bzl., A.), durch Oxydation mit Chromsäure in Eg.-Lsg.; *β. Dinitronitrosophenyl-α-azonaphtalin*, $C_{16}H_9N_5O_5$ (F. 232°, gelbe Nadeln aus Eg., ll. in Bzl.), erhalten durch Kochen der Pikrylnaphtylhydrazine mit Eg.; *γ*. Dinitrosonitrophenyl-*α*-azonaphtalin, $H_7C_{10}(\alpha)—N{=}N—C_6H_2(NO_2)(NO)_2$ (F. 210°, gelbbraune Nadeln, l. in Eg., Bzl., wl. in A.), erhalten beim Erhitzen (120°, 2—3 Stdn., Rohr) der Hydrazine mit A. — 2. *Pikryl-β-naphtylhydrazine*, $C_{16}H_{11}N_5O_6$ (Darstellungsweise derselben, sowie der Derivv. wie bei der *α*-Verb.): a. stabile Modifikation (Z. 175°, rote Prismen, l. in Chlf., Eg., Bzl.), b. labile Modifikation (Umwandlung in die rote Modifikation schon bei 100°), wurde nicht rein erhalten. Derivate: *α-Pikryl-β-azonaphtalin*, $C_{16}H_9N_5O_6$ (F. u. Z. 205°, mattrote Nädelchen aus Eg.), b. Dinitronitrosophenyl-*β*-azonaphtalin, $H_7C_{10}(\beta)—N{=}N—C_6H_2(NO_2)_2NO$ (F. 245°, unter Zersetzung, goldgelbe Blättchen aus Eg.; dunkelblaue Lsg. in konz. Schwefelsäure), *γ*. Dinitrosonitrophenyl-*β*-azonaphtalin, $C_{16}H_9N_5O_4$ (F. 231° unter teilweiser Zers., gelbe Krystallmasse aus Bzl.). Hinsichtlich der Konstitution der Pikrylnaphtylhydrazine nimmt WILLGERODT an, dafs die labilen Modifikationen axial-symmetrische Verbb. mit Naphtyl u. Pikryl in Opposition (I.) u. die stabilen Modifikationen plansymmetrische Verbb. (II.) sind. Letztere entstehen aus ersteren deshalb, weil Pikryl u. Naphtyl sich zu verbinden streben:

I.

$$H_7C_{10}—\underset{H}{N}—\overset{H}{N}—C_6H_2(NO_2)_3,$$

II.

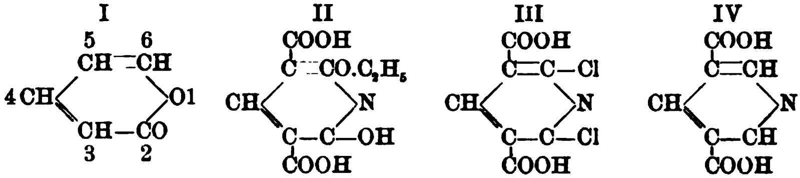


Da im *α*-Dinitrochlorbenzol das Chloratom nicht so beweglich ist als im Pikrylchlorid, so entstehen *α*-Dinitrophenylhydrazine nur dann, wenn man o-p-Dinitrochlorbenzol mit 2 Mol. der Base bearbeitet. Die von Vff. erhaltenen Hydrazine u. deren Derivate sind folgende: 1. o-p-Dinitrophenyl-*α*-naphtylhydrazin, $C_{16}H_{12}N_4O_4$ (F. 181°, rote Prismen aus Bzl.), erhalten durch Kochen der alkoh. Lösung von *α*-Naphtylhydrazin (4 g) mit *α*-Dinitrochlorbenzol (2,56 g). Derivv. desselben: *α*. o-p-Dinitrophenyl-*α*-azonaphtalin, $C_{16}H_{10}N_4O_4$ (F. 190°, rotbraune Nädelchen, l. in Bzl., Eg.), durch Oxydation mit Chromsäure in Eg.-Lsg.; *β*. *α*-Nitro-nitrosophenyl-*α*-azonaphtalin, $H_7C_{10}(\alpha)—N{=}N—C_6H_3(NO_2)(NO)$ (F. 201°, moosgrüne Nädelchen aus

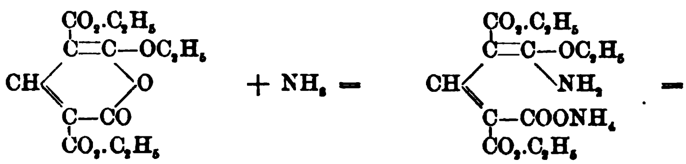
Eg.), durch Kochen mit Eg.; γ. o-p-Dinitrosophenyl-α-azonaphtalin, $C_{16}H_{10}N_4O_2$ (F. 162°, gelb, amorph). 2. o-p-Dinitrophenyl-β-naphtylhydrazin, $C_{16}H_{12}N_4O_4$ (F. 188° unter Zers., rötlichgelbe Prismen aus Bzl.), Darst. dieser Verb. u. deren Derivv. wie die der entspr. α-Verbb. Derivate: α. o-p-Dinitrophenyl-β-azonaphtalin, $C_{16}H_{10}N_4O_4$ (F. 178°, rötlich gelbbraune Nädelchen, l. in Eg.); β. Nitronitrosophenyl-β-azonaphtalin, $C_{16}H_{10}N_4O_3$ (F. 225°, gelbe Nädelchen aus Eg.); γ. o-p-Dinitrosophenyl-β-azonaphtalin, $C_{16}H_{10}N_4O_2$ (F. 178°, gelbe, mikrosk. Nadeln aus Eg.). Bemerkt sei noch, daſs diese Dinitrosoverbb. keinen basischen Charakter besitzen, und demnach in denselben nicht Nitroamidoazoverbb. der Formel $C_6H_3(NO_2)(NH_2)N{=}N{-}C_{10}H_7$ vorliegen können. (Jpr. [2.] **43**. 177—89. 3/2. [17/1.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

M. Guthzeit u. **O. Dressel**, *Theoretische und experimentelle Beiträge zur Synthese von Pyridinderivaten aus Abkömmlingen des „α-Pyrons"*. Daſs das „α-Pyron" benannte Kondensationsprod. des Dicarboxylglutakonsäureesters (**39**. II. 368 u. **91**. I. 257) die Konstitution (I) besitze, wurde aus dessen Überführung in die Äthoxyloxypyridindicarbonestersäure gefolgert. Daſs letztere wirklich ein Pyridinderivat sei, wird in der vorliegenden Arbeit durch die Überführung der Dicarbonsäure (II) mittels der αα-Dichlordinicotinsäure (III) in Dinicotinsäure (IV) bewiesen:

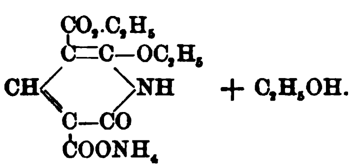
I II III IV



Den Übergang der α-Pyronderivate in Abkömmlinge des Pyridins unter Einw. von NH_3 erklären die Vff. durch Öffnung des Ringes unter Bild. eines intermediären Produktes:



Äthoxylpyrondicarbonsäureester.

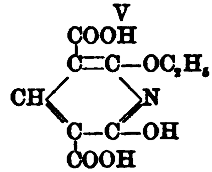


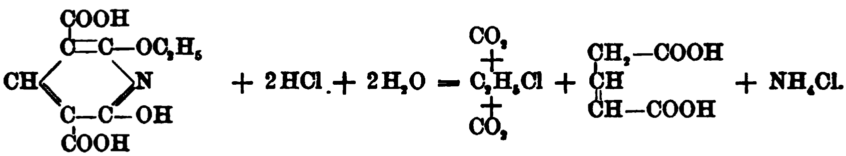
Ammonsalz der Estersäure.

Ob die Estersäure die ihr in dieser Formel zugeschriebene Konstitution oder die in Formel II besitzt, lassen die Vff. unentschieden. Die von BECKMANN ausgeführte kryoskopische Unters. bestätigte die aus den Formeln berechnete Gröſse des Molekulargewichtes; die Titrierung mit Kalilauge bewies, daſs die Säure einbasisch ist. Durch Essigsäureanhydrid läſst sich die Estersäure in das bei 99—100° schm. Acetylderivat, durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodäthyl in den *Diäthylester*, $C_{13}H_{17}O_6N$, F. 80—81°, umwandeln. Bei Erhitzung der Estersäure über ihren F. spaltet sie 1 Mol. CO_2 ab; es entsteht aber nicht der Ester der Monocarbonsäure, sondern der oben beschriebene *Diäthylester* der Dicarbonsäure, F. 80—81°, u. daneben wahrscheinlich *α-Äthoxyl-α-oxypyridin*, welches aber noch nicht rein erhalten worden ist. Vielleicht findet ein Austausch von Wasserstoff und der Äthylgruppe zwischen zwei Mol. der Estersäure bei der Rk. statt.

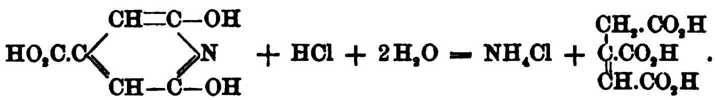
Die durch Verseifung der Estersäure dargestellte *(6)-Äthoxy-(2)-oxypyridin-(3-5)-dicarbonsäure* (V) hat F. 181—182° u. krystallisiert mit einem Molekül W.; beim Erhitzen bis zum F. werden gleichzeitig beide Carboxyle abgespalten; das entstehende Prod. konnte nicht gereinigt werden. Der Nachweis der Äthoxylgruppe in der Säure gelang durch Erhitzung mit HJ u. HCl, wobei Jodmethyl, resp. Chloräthyl entwickelt wurde. Bei Anwendung konz. HCl fand Bild. von *Glutakonsäure*, F. 133—134°, statt, u. die Rk. verläuft unter Spaltung des Pyridinringes nach der Gleichung:

V





Die Anwesenheit der beiden Hydroxyle in der α-Stellung erleichtert die Sprengung des Pyridinringes. In analoger Weise wird, wie die Vff. fanden, die *Citrazinsäure* in Salmiak u. *Aconitsäure* gespalten:



Wie ferner die Citrazinsäure durch Zinn u. HCl in Tricarballylsäure unter Reduktion der ursprünglich entstandenen Aconitsäure verwandelt wird, giebt die Äthoxyloxypyridincarbonsäure bei gleicher Behandlung *Glutarsäure*, die selbst nicht ganz rein isoliert werden konnte, deren Nachweis mittels der Eigenschaften ihres Zinksalzes aber deutlich gelang.

Durch Phosphorpentachlorid wurde, wie oben angegeben, die Äthoxyloxypyridindicarbonsäure in *αα-Dichlordinicotinsäure* verwandelt, die bei 230° unter Zers. schm. u. deren *Äthylester*, $C_{11}H_{11}Cl_2NO_4$, monokline Prismen vom F. 75—76° bildet. Die aus der Dichlorsäure durch Reduktion mittels rauchender HJ hergestellte *Dinicotinsäure* erwies sich nach F. 322° u. den übrigen Eigenschaften mit der von Hantzsch u. Weiss (B. **19**. 286) dargestellten identisch. (A. **262**. 89—132. Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) Bodländer.

Felix Klingemann, *Über das 1-Methyl-3-diphenyl-4,5-diphenylpyrrolon*. Die Verb. ist nach zwei Wegen erhalten (**91**. I. 82), im F., Löslichkeit u. Habitus verschieden. Man erhält die Verb. auch — u. zwar mit F. 159° — aus dem Methylamid der Benzoyltriphenylpropionsäure durch Kochen mit alkoh. KHO. Krystalle des aus A. krystallisierten Präsparates, ferner solche der (**91**. I. 82) beschriebenen beiden Modifikationen hat Dr. Busz krystallographisch untersucht und identisch gefunden: monosymmetrisch, 0,79308 : 1 : 0,92799, β 89° 41′. (B. **24**. 516—19. 9/3. [18/2.] Bonn. Pharmakol. Inst.) Wagner.

A. Edinger u. **E. Bossung**, LXXX. *Zur Kenntnis der Substitutionsprodukte des Isochinolins*. Das Isochinolin hat sowohl für die Kenntnis der Chinaalkaloide, als für die Konstitution des Chinolins u. Pyridins Bedeutung. Analog dem Bromchinolin erhielten Vff. das Monobromisochinolin, C_9H_6BrN (F. 40°, K. 280—285°, strahlenförmige, krystallinische Masse, zuerst dickes farbl. Öl, l. in Ä.), durch Erhitzen (180—200°) des bromwasserstoffsauren Isochinolindibromids, $C_9H_7N.HBr.Br_2$ (F. 130—135°) und des freien Isochinolindibromids, $C_9H_7NBr_2$ (F. 82°). Dasselbe lieferte folgende Derivate.: 1. Platindoppelsalz, $(C_9H_6BrNHCl)_2PtCl_4 + 2\,H_2O$, gelbes krystall. Pulver; 2. Jodmethylat, $C_9H_6BrN.CH_3J$ (F. 233°, gelb, krystallin.,

ll. in h. W. und A.); 3. Bromisochinolinbenzylchlorid, $C_9H_6BrNC_7H_7Cl$ (F. 115°, krystallinisch), erhalten durch Erhitzen (140°, Rohr) von Bromisochinolin mit Benzylchlorid; 4. Nitrobromisochinolin, $C_9H_5Br(NO_2)N$ (F. 173°, in gelben Blättchen, beim starken Erhitzen sublimierend, weiſse Nadeln aus A., bez. beim schwachen Erhitzen, ll. in h. A.), mittels HNO_3 (D. 1,52) und H_2SO_4. Letztere Verb. giebt: a. Platindoppelsalz, $(C_9H_5Br.NO_2.NHCl)_2PtCl_4$ (Tafeln), b. Jodmethylat, $C_9H_5Br.NO_2.N.CH_3J$ (F. 262°, rotgelbe Nadeln aus h. W.), erhalten durch Erhitzen (130—140°, 3—4 Stdn., Rohr) der Base mit Jodmethyl; c. Amidobromisochinolin (F. 136°, l. in h. W., Ä. etc.), erhalten aus dem Nitroprod. durch Red. mit $SnCl_2$ u. HCl, giebt das Jodmethylat, $C_9H_5Br(NH_2)N.CH_3J$ (F. 243°, rote Nädelchen aus A.) u. das Dibromisochinolin, $C_9H_5Br_2N$ (F. 138°, weiſse Flocken, ll. in h. W., A., Ä., Eg.). Letzteres wird durch Diazotierung bei Ggw. von Kupferbromür erhalten. — Wie sich aus der Oxydation des Monobromisochinolins mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung zu Brompyridindicarbonsäure ergiebt, befindet sich das Bromatom in der Pyridinseite. (Jpr. [2.] **43.** 190—200. 3/2. [Nov. 90.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Agrikulturchemie.

G. de Marneffe, *Zersetzung der Silikate im Boden durch Kalk und durch Gips.* Nach älteren Verss. soll der Kalk die Silikate im Boden angreifen und die Basen daraus frei machen. Indessen können die freigemachten Basen bei diesen Verss. ebensowohl aus dem Humus stammen, denn dieser macht einen Teil des Kalis und auch der Phosphorsäure unlöslich in verd. HCl, welche l. werden, wenn man den Humus verbrennt, oder seine Oxydation durch Zusatz von Kalk befördert. Vf. hielt es daher für nötig die Verss. über die aufschlieſsende Wirkung des Kalkes auf Silikate wieder aufzunehmen, dabei aber organische Substanzen auszuschlieſsen, u. nur solche Silikate anzuwenden, welche kein in Säuren l. Kali enthalten. Ähnliche Verss. haben bereits DIETRICH und BEYER ausgeführt, indes in Glasflaschen, wobei die angewandten Salze ebensowohl auf das Glas als auf die darin eingeschlossenen Gesteine wirken konnten. Zu seinen Versuchen wandte Verf. einen aus Sandstein hervorgegangenen Boden (a), einen Schieferthonboden (b) u. einen sandig-thonigen Alluvialboden von Gembloux (c) an. Die Böden wurden mit konz. HCl und mit verd. HCl behandelt, mit Wasser ausgewaschen, geglüht und getrocknet und kamen in Zinkcylinder, nachdem sie zum Teil mit Kalk (auf 100 g Boden $^1/_2$ g Kalk) innig gemischt worden waren. Ein Teil der Zinkcylinder wurde unter Glasglocken gestellt, um von ihnen soweit als möglich den Zutritt von Kohlensäure fern zu halten. Alle Cylinder erhielten hinreichend W., um den Inhalt anzufeuchten. Die Verss. wurden am 16. Mai begonnen, am 16. Oktober beendigt. Der Inhalt der Gefäſse wurde dann in einen 500 ccm-Kolben gespült u. Salzsäure zugesetzt, so daſs die Fl. 5% enthielt. Dann wurde bis zur Marke aufgefüllt, ein aliquoter Teil abfiltriert u. in diesem das Kali bestimmt. Die Mengen des gefundenen Kalis, bezogen auf die ganze Fl., giebt die folgende Tabelle in Gramm:

	a	b	c
Mit W. an der Luft	0,0360	0,0458	0,0293
Mit W. u. Kalk an der Luft	0,0460	0,0564	0,0371
Mit W. unter der Glocke	0,0399	0,0432	0,0336
Mit W. u. Kalk unter der Glocke . .	0,0469	0,0520	0,0350.

Hiernach macht der Kalk bei Ggw. von Feuchtigkeit mit oder ohne freien CO_2-Zutritt Alkali aus Silikaten frei. Ähnliche Verss. wurden auch mit Gips angestellt, welchem indes nach dem Ausfalle der Verss. eine zers. Eigenschaft auf die Bodensilikate nicht zukommt. (Gbl. Nr. 48. 7.—12. Jan.) SACHSSE.

N. Passerini, *Gelöste Stoffe im Regenwasser der Jahre 1888 und 1889.* Im

Jahre 1888 betrug die Regenhöhe 838,71 mm. 1 l Regenwasser enthielt: 0,053 g bei 140° getrockneten festen Rückstand, davon 0,031 g in der Hitze flüchtige Stoffe, ferner 1,3856 mg Ammoniak, 0,0546 mg Salpetersäure (N_2O_5) u. 0,0394 g oxydierbare organische Substanz. Auf 1 ha waren gefallen im Jahre:

	1888	1889
Wasser	8387 cbm	7674 cbm
Ammoniak	13,28 kg	2,4 kg
Salpetersäure	5,65 „	7,5 „
Gesamtstickstoff	12,39 „	?
Oxydierbare organ. Substanz	263,6 „	183,3 „
Fester Rückstand	421,98 „	457,3 „
Flüchtige Stoffe	240,4 „	?
Feste Stoffe	181,63 „	?

Ammoniak trat in größeren Mengen während der kalten Jahreszeit als während der warmen auf, u. vornehmlich in Gewitterregen. Salpetersäure war ebenfalls in Gewitterregen reichlicher vorhanden und in fast verschwindender Menge in Regen, der ruhig u. ohne elektrische Entladung gefallen war. Die organische Substanz fand sich reichlicher in der warmen Jahreszeit als in der kalten. Festen Rückstand enthielt das Regenwasser am meisten in der Zeit vom Juli bis September 1888, es fand sich auch am meisten davon, wenn West- u. Südwind herrschte. (L'agric. ital. 1890; Bied. **20**. 1/1.) Sachsse.

Berthelot und **G. André**, *Stickstoffverbindungen in der Ackererde.* Um einen Einblick in die Natur der stickstoffhaltigen Verbb. der Ackererde zu erhalten, haben Vff. eine solche mit Kali in verschiedener Konzentration u. in der Kälte sowohl als in der Wärme behandelt und das dabei entwickelte Ammoniak sowie den löslich werdenden und unlöslich bleibenden Stickstoff bestimmt. (Cr. **112**. 189 bis 194. [26/1.*].) Sachsse.

Berthelot, *Flüchtige Stickstoffverbindungen der Ackererde.* Vf. hat die aus verschiedenen Böden abdunstenden Mengen von N-Verbb. bestimmt und zwar das freie Ammoniak, das Ammoniak, welches sich durch Magnesia entwickeln liefs und den organischen Stickstoff, welcher nach Beseitigung des fertig gebildeten Ammoniaks durch Glühen mit Natronkalk als Ammoniak frei wurde. Die Erden, welche zu den Versuchen dienten, wurden zeitweilig mit W. begossen, so dafs sie nicht austrocknen konnten. Sie standen unter Glasglocken, an deren Wandungen sich das verdunstende W. kondensierte, das dann auf die flüchtigen N-Verbb. untersucht wurde. In einer zweiten Versuchsperiode wurde mit den Bewässern der Erde aufgehört. In zwei Monaten verflüchtigten sich aus der Erde (1 kg) ungefähr 2 mg N in Form von Ammoniak oder flüchtigen N-Verbb., sobald die Erde bewässert wurde; war dies nicht der Fall, so beschränkte sich die Verflüchtigung auf äufserst geringe Spuren. Aus einem thonigen Sande war der in organischer Form verflüchtigte Stickstoff viel beträchtlicher als der in Form von Ammoniak verflüchtigte N. (Cr. **112**. 195 bis 197. [26/1.*].) Sachsse.

G. Raulin, *Einflufs des Bodens auf die Vegetation.* Von einer Gesamtfläche von 5 Ar wurde die Krume bis auf 95 cm Tiefe entfernt. Der Untergrund war thonig, deshalb wurde zur Bildung einer Drainage 5—6 cm hoch grober Kies aufgefahren u. schliefslich auf je 1 Ar ein sandiger, oder thoniger, oder kalkreicher, oder humusreicher Boden aufgeschüttet. Das letzte Ar erhielt eine Krume, die aus den vier genannten Bodenarten gemischt war, aufserdem wurde jede Parzelle mit Stickstoff, Phosphorsäure, Kali u. Gips gedüngt u. dann zur Hälfte mit Zuckerrüben, zur anderen Hälfte mit Mais bepflanzt. Die günstigsten Ernteresultate wurden in dem Bodengemisch erhalten, in den anderen Bodenarten waren die Resultate geringer. (Cr. **309**. 309—11. [2/2.*].) Sachsse.

C. J. H. Warden, *Notiz über einen Eisen und Chrom enthaltenden Boden von den Andaman-Inseln, Ostindien.* Es wird eine vollständige Bodenanalyse mitgeteilt, aus der sich u. a. ergiebt, daſs der Gehalt des Bodens an Fe_2O_3 35,43%, an Cr_2O_3 1,61% beträgt. Es werden Kaffeebäume auf dem Boden kultiviert. (ChN. **63.** 85.) Bodl.

M. Fleischer, *Phosphorsäure- u. Kalkbedürfnis der Moorböden.* Mit Rücksicht auf die Kultur lassen sich die Hochmoorböden in zwei Kategorien zerlegen, in solche, die mit Haide bewachsen u. in andere, die in den letzten Jahren durch Brennkultur genutzt worden sind u. sich noch nicht wieder mit einer Haidenarbe bezogen haben. Durch die Brennkultur werden die in humussaurer, nicht aufnehmbarer Form vorhandenen basischen Nährstoffe in assimilierbare Form übergeführt, u. ein Teil des festgebundenen Hochmoorstickstoffes wandelt sich in ll. N-Verbb. um, welche in den Poren der auf dem Brandacker zurückbleibenden Torfkohle haften und aufnehmbar sind. Ob durch das Brennen auch die Moorphosphorsäure für den Pflanzenwuchs günstig beeinfluſst wird, war bisher unbekannt. Wie Vf. erläutert, sind auf dem noch vorher in Haide liegenden, erst kurz vor dem Vers. umgebrochenen Acker nur bei Düngung mit Kali, Phosphorsäure u. Stickstoff annehmbare Erträge zu gewinnen. Dagegen erwies sich auf den mehrere Jahre zu Buchweizenbau gebrannten, nie gedüngten Feldern zwar die Zufuhr von Kali u. Stickstoff notwendig, die Phosphorsäure dagegen, wenigstens im ersten Jahre der Düngkultur, unnötig, selbst im zweiten und dritten Jahre wurden auch ohne P_2O_5-Düngung nicht erheblich niedere Ernten an Kartoffeln erzielt als auf den Parzellen mit voller Düngung. Trotz dieses verschiedenen Verhaltens lieſs sich in Bezug auf die Quantität der Phosphorsäure ein Unterschied zwischen den Haideäckern u. den gebrannten Äckern nicht feststellen. Dagegen enthielt der gebrannte Moorboden in Prozenten der Gesamtphosphorsäure 21% mehr an in HCl l. Phosphorsäure als der nicht gebrannte, eine Differenz, welche ausreichen würde, um die Unwirksamkeit der Düngerphosphorsäure auf dem gebrannten Moor zu erklären.

Die meisten Kulturpflanzen bringen auf dem Hochmoore im ersten Kulturjahre nur dann erhebliche Erträge, wenn dem Boden beträchtliche Mengen Kalk zugeführt sind. Das Kalkbedürfnis der verschiedenen Kulturpflanzen ist indes ein sehr verschiedenes. Eine groſse Anzahl von Versuchen wurde mit Kartoffeln u. Roggen auf Hochmoor ausgeführt, um klar zu stellen, wie groſse Mengen von Kalk oder Mergel den bislang noch unkultivierten Hochmooren am zweckmäſsigsten zugeführt werden. Die Resultate zeigen die Notwendigkeit des Kalkens oder Mergelns für das erste Jahr sehr deutlich, ebenso deutlich aber, daſs in den folgenden Jahren die gekalkten oder gemergelten Parzellen trotz starker Düngung in ihren Erträgen um so stärker zurückzugehen pflegen, je stärker die Kalkung oder Mergelung gewesen ist. Vielleicht geht durch diese Operation ein Teil des Moorstickstoffes in irgend einer Form der Ackerkrume verloren. (LVSt. **38.** 327—29. 26/2. [16/9.* 90.] Bremen.) Sachsse.

W. Hess, *Löslichmachung gewisser, im Moor enthaltener Pflanzennährstoffe.* Durch die Verss. sollte festgestellt werden, ob u. wie weit verschiedene, als Düngemittel gegebene unorganische Salze auf die Löslichmachung der im Moorboden enthaltenen Pflanzennährstoffe einwirken. Die Verss. unter Anwendung von Kalk in Form von CaO oder $CaCO_3$ lassen unzweifelhaft erkennen, daſs dadurch ein Teil des Moorstickstoffes verflüchtigt wird, was mit anderweiten Beobachtungen (s. das vorst. Referat) übereinstimmt. Eine schon erheblich gröſsere Menge von l. Stickstoff wurde gefunden, wenn der Kalk nicht als CaO oder $CaCO_3$, sondern als Gips angewandt wurde. Verhältnismäſsig sehr bedeutende Stickstoffzunahmen lieſsen die Extrakte erkennen, welche den mit Kalisalzen (K_2SO_4, KCl, Kaïnit) behandelten Moorböden entstammten, u. zwar war der N-Gehalt im Maximum etwa achtmal gröſser, als wenn ein Zusatz überhaupt nicht gegeben war. Berechnet man den in Lsg. gebrachten N auf den ha um, so werden ohne Zusatz durch W. allein 20 kg N gel.,

durch Kalisalze dagegen 140—160 kg, ein Beweis, von welcher nicht zu unterschätzender Bedeutung die kalihaltigen mineralischen Düngemittel für die Moorkultur sind. Mit diesen Resultaten steht die Ermittelung der organischen Substanz im Einklang, denn auch hier war es der mit CaO u. $CaCO_3$ behandelte Haidehumus, welcher die weitaus geringsten Mengen organischer Substanz abgab.

Die Bodenextrakte, namentlich das Kaïnit-, Gips- u. Kalisulfatextrakt enthielten nicht unbeträchtliche Mengen freier Säure, die jedenfalls zum Teil wenigstens aus freier Schwefelsäure bestand. Dieser relativ hohe Gehalt an freier Säure wirkt aufschliefsend auf den Stickstoffgehalt. Namentlich enorm ist aber die Steigerung, welche die Löslichkeit des Kalkes durch die schwefelsauren Salze wie auch durch das Chlorkalium erfährt. Es ist dadurch fast sämtlicher, überhaupt im Moorboden enthaltener Kalk in Lsg. gegangen, u. dafs diese vorzügliche Wirk. allein der Einw. der zugesetzten Salze zugeschrieben werden mufs, geht daraus hervor, dafs ohne Salzzusatz kaum der neunte Teil in Lsg. gegangen war. Diese starke Löslichmachung des Kalkes durch die Kalisalze ist von grofser Bedeutung für die Praxis, denn sie erklärt, warum die bei einer Stallmistdüngung auf Hochmoorboden nicht notwendige Kalkzufuhr bei Anwendung kalihaltiger, mineralischer Düngemittel unbedingt erforderlich ist. Was schliefslich die Löslichmachung der Phosphorsäure betrifft, so zeigt sich zunächst, dafs die Löslichkeit derselben sowohl durch CaO als durch $CaCO_3$, wie natürlich, fast vollständig geschwunden war. Die durch die Kalisalze bewirkte Löslichkeit der Phosphorsäure blieb zwar beträchtlich hinter der des Kalkes zurück, war aber doch beinahe doppelt so grofs, als wenn ein Zusatz überhaupt nicht gegeben war. (LVSt. **38.** 329—33. 26/2. [16/9.* 90.] Bremen.) SACHSSE.

B. Tacke, *Stickstoff im Moorboden.* Ältere Verss. von BRUNNEMANN hatten ergeben, dafs der in Moorböden vorhandene unl. N durch Trocknen der Moorproben bei höherer Temperatur in eine wasserlösliche Form übergeführt werden könnte. Vf. hat diese Verss. mit Moorerden der verschiedensten Herkunft fortgesetzt. Es geht daraus hervor, dafs ein nicht unbeträchtlicher Teil des in den Humusböden vorhandenen Stickstoffes sich in einer Form darin vorfindet, welche durch Erhitzen in wasserlösliche Verbb. übergeführt wird. Für diesen Prozefs scheint die Ggw. von W. nötig zu sein, jedoch schreitet diese Verwandlung nicht oder nur bei einem kleinen Anteile des in Lsg. gegangenen N bis zur Bildung von Ammoniak fort. Die entstandenen l. N-Verbb. werden aber durch Kochen mit Natronlauge zu einem grofsen Teile in flüchtige N-Verbb. (Ammoniak) gespalten. (LVSt. **38.** 333—35. 26/2. [16/9.* 90.] Bremen.) SACHSSE.

J. Sebelien, *Bodenanalyse.* Vf. berichtet zunächst über Düngungsverss., welche 1869 begonnen, 1889 abgeschlossen wurden. Bei denselben erhielt die eine Parzelle keine Düngung, eine zweite einseitige N-Düngung, eine dritte einseitige Kalidüngung, drei andere je zwei Düngemittel, endlich eine letzte vollständige Düngung. Der Erfolg dieser Düngungsversuche entsprach den Erwartungen, die man sich nach dieser Verteilung der Düngstoffe machen kann. Nach Abschlufs der Verss. wurde dann die Unters. des Bodens ausgeführt, um zu sehen, inwiefern die Bodenerschöpfung nach 21-jähriger Kultur ohne jeglichen oder nur einseitigen Ersatz sich durch die chemische Analyse kund gebe. Die Analyse zeigte, dafs der 21 Jahre lang ausgesogene Boden ebensoviel N enthielt, als derjenige, welcher jedes Jahr vollen Ersatz erhalten hatte. Die Bestimmung der Phosphorsäure u. des Kalis in Lsgg., welche nach der Methode von NILSON u. EGGERTZ durch Extraktion mit 4% ig. HCl erhalten wurden, ergab, dafs die ganz ungedüngte Parzelle ebensoviel in den genannten Lösungsmitteln l. P_2O_5 enthielt, als die gedüngte u. die gröfste Menge Kali. Nach der Ansicht des Vfs. vermag die chemische Bodenanalyse auf ihrem jetzigen Standpunkte nichts über den gröfseren oder geringeren Düngerbedarf eines Bodens auszusagen. (LVSt. **38.** 342—44. 26/2. [16/9.* 90.] Bremen.) SACHSSE.

Haselhoff, *Schädlichkeit von Kupfersulfat und Kupfernitrat.* Vor mehreren Jahren wurden an der Versuchsstation Münster Verss. über den Einfluſs zinksulfat- u. eisensulfathaltiger W. angestellt, wobei sich ergab, daſs durch dieselben die mineralischen Pflanzennährstoffe im Boden gelöst u. fortgeführt werden, u. daſs andererseits Zink absorbiert u. bis zur Schädlichkeit angehäuft wird. Es lag nun die Vermutung nahe, daſs in ähnlicher Weise auch das Kupfersulfat auf den Boden wirken werde. Zu den Verss. gaben die Klagen über die Schädlichkeit der Abfallauge aus Messinggieſsereien noch besondere Veranlassung. Die Zus. einer derartigen Abfalllauge pro Liter war:

$CuSO_4$	CuN_2O_6	$ZnSO_4$	$FeSO_4$	$CaSO_4$	$MgSO_4$	H_2SO_4
51,619	5,298	14,045	2,422	1,943	0,459	30,379.

Solche Abwässer waren nun längere Zeit zum Berieseln von Wiesen benutzt worden. Das Gras derselben enthielt Kupfer, u. das mit diesem Grase gefütterte Vieh, welches das Abwasser noch dazu als Tränke erhalten hatte, krepierte. Das Ergebnis der angestellten Verss. war kurz folgendes: Kupfer ist sehr schädlich für die Pflanzen, die schädigende Wirkung beginnt bei 10 mg CuO pro Liter. Durch Berieseln mit kupfersulfat- u. kupfernitrathaltigem W. werden die Pflanzennährstoffe des Bodens, besonders Kalk u. Kali, ausgelaugt u. dafür CuO absorbiert, wodurch die Feuchtigkeit des Bodens bedeutend herabgemindert wird. Die Schädlichkeit von kupfersulfat- u. kupfernitrathaltigem W. ist bei Hafer u. Gerste gröſser, als bei Gras. Durch kohlensauren Kalk wird die schädigende Wirk. von kupfersulfat- u. nitrathaltigem W. verringert. (LVSt. **38**. 345—48. 26/2. [16/9.* 90.] Bremen.) SACHSSE.

Alessandro Pasqualini, *Chemische Analyse von Durrha (Kaffernhirse, Sorghum vulgare.)* Vf. bespricht zunächst Kulturversuche, die mit dieser aus Afrika eingeführten Pflanze angestellt wurden, u. teilt dann eine Analyse der Körner mit, welche er mit Mais u. Hirse vergleicht. Das Durrhakorn ist danach für die tierische Ernährung sehr empfehlenswert. (Staz. **19**. 503—8. Nov. 1890.) SACHSSE.

F. Lehmann, *Nährwert der Cellulose.* Die Tiere wurden mit einem aus Bohnenschrot, Gerstenschrot, Erdnuſskuchen u. Haferstroh bestehenden N-reichen Erhaltungs- oder Zuwachsfutter gefüttert. Zu diesem Futter wurde in weiteren Perioden Zucker (Rohr- oder Traubenzucker) einerseits, ein aus Roggenstroh hergestelltes Rohfaserpräparat andererseits zugelegt, so jedoch, daſs jede Zucker- oder Rohfaserfütterung zwischen zwei Fütterungen mit dem anfänglich gereichten Normalfutter eingeschlossen war. Produzieren die Tiere bei dem gleichen Futter die gleiche Menge von Fleisch u. Fett, dann gestaltet sich die Berechnung des Effektes einer Zucker- oder Rohfaserzulage einfach: der Mehransatz an Fleisch u. Fett hat seine Ursache in dem Mehrkonsum der Nährstoffe. In der That war in zwei Versuchsreihen auf Monate hin eine groſse Gleichmäſsigkeit der Tiere vorhanden u. damit die Hauptbedingung für eine quantitative Bestimmung des Nährwertes der Cellulose erfüllt. Aus beiden Versuchsreihen ergab sich, daſs die Rohfaser in der hochverdaulichen Form eines mit Natronlauge gekochten Roggenstrohes als ein eiweiſssparender Nährstoff hinter ll. Kohlehydraten nicht oder nur ganz wenig zurückbleibt. Die Verss. der zweiten Reihe lieſsen erkennen, daſs die Menge des Sumpfgases in den Atemprodd. der Wiederkäuer sehr hoch sein kann. Fast 10% des ausgeatmeten Kohlestoffes fällt auf dieses Gas (vergl. **90**. II. 925). Die Quelle des Sumpfgases ist nicht ausschlieſslich in der Rohfaser, sondern wahrscheinlich auch in anderen Kohlehydraten zu suchen. (LVSt. **38**. 337—38. 26/2. [16/9.* 90.] Bremen.) SACHSSE.

N. Zuntz, *Stoffwechselversuche beim Pferde.* Vf. hat seine diesbezüglichen Versuche (vergl. **89**. I. 889) fortgesetzt u. teilt von den neueren Ergebnissen in unserer Quelle diejenigen mit, welche für die Beurteilung des Nährwertes der Futterstoffe

von Bedeutung sind. Die regelmäſsige, nach Nahrungsaufnahme eintretende Steigerung im Sauerstoffverbrauche ist im wesentlichen durch die Arbeit des Darmkanales u. seiner Hilfsapparate, zum kleinen Teile auch durch die gesteigerte Arbeitsleistung des Herzens bedingt. So sollte nun die Einw. der Verdauungsarbeit auf den Stoffwechsel des Pferdes ermittelt werden. Die Arbeit beginnt mit dem Kauen der Nahrung. Im Mittel von zehn Versuchen wurde bei ruhigem Stehen vor der Nahrungsaufnahme pro Minute 3,33 ccm O gebraucht, dagegen pro Minute und 1 kg von Hafer u. Häcksel 5,30 ccm, von Heu 5,05 ccm u. von Hafer, Häcksel und von Heu 5,13 ccm. Die Steigerung beträgt 51—59% des Ruhewertes. Die Ursache der Steigerung der Arbeit des Kauens, Einspeichelns u. Schluckens muſs also bei den verschiedenen Nahrungsmitteln in der Zeiteinheit fast dieselbe sein. Dagegen ist die Zeit, welche auf Bewältigung der Gewichtseinheit Futter verwendet wird, beim Heu dreimal so groſs als beim Hafer. Das Kauen von 1 kg Futter bedingt folgende Mehraufnahme von O, aus welcher sich, da 1 l O 1,34 g Nährstoff im Sinne WOLFF's entspricht, der entsprechende Aufwand von Nährstoff berechnen läſst:

Hafer + 1/6 Häcksel	11,40 ccm O	= 15,38 g Nährstoff	= 2,83%	des zu resorbierenden
Heu	33,69 „	= 45,76 „ „	= 11,20 „	„
Mais	7,73 „	= 10,43 „ „	= 1,45 „	„.

Bei dem nüchternen Tiere betrug der O-Verbrauch im Durchschnitte 3,33 g pro Kilogramm u. Minute, beim verdauenden nach Fütterung mit Heu u. mit Hafer 3,704 ccm, Zuwachs 10,7%, nach Heu allein in gröſserer Menge 4,00 ccm, Zuwachs 19,8%. Versucht man, unter Abrechnung des Nährstoffäquivalentes der Kau- und Darmarbeit den übrigbleibenden Nährwert des Heues im Vergleich zum Hafer zu bestimmen, so kommt man zu etwas tieferen Zahlen, als sie WOLFF berechnet, indem er ein der resorbierbaren Rohfaser gleiches Nährstoffquantum subtrahiert. Es muſs aber auch von dem Nährwerte des Heues deshalb ein weiterer Abzug gemacht werden, weil die aus der Gärung der Cellulose resultierenden Stoffe geringeren Nährwert haben als die Kohlehydrate.

Auffallend ist die Einwirkung des Mais auf die Gröſse der O-Aufnahme. Wenn der Hafer im Futter durch ein gleiches Gewicht Mais ersetzt wird, ist der O-Verbrauch in der Ruhe dauernd erhöht. Im ganzen ist der O-Verbrauch beim Ersatze des Hafers durch ein gleiches Gewicht Mais um 23% erhöht, so daſs von dem etwa 34% betragenden Plus an Nährstoffen im Mais der gröſste Teil durch die gesteigerte Oxydation verbraucht wird. Bei der Arbeitsleistung tritt diese relative Minderwertigkeit der Nährstoffe des Mais, deren Ursache noch zu erforschen ist, nicht so deutlich hervor.

Die Wirkung der Lufttemperatur auf den Stoffverbrauch des ruhenden Tieres erkennt man bei dem Vergleiche der Sommer- u. Winterperiode deutlich:

Sommer	1889	Mittel aus 22 Verss.	3,570	pro kg u. Minute	bei +19,5°
Winter	1888/89	„ 12 „	4,150	„ „	„ + 1,4°
„	1889/90	„ 13 „	3,940	„ „	„ + 3,6°.

Als Ursache der Steigerung in der Kälte ist im wesentlichen die gröſsere Unruhe des Tieres anzusehen, zum Zwecke der Erhöhung der Wärmeproduktion ausgeführte Muskelbewegungen. Zum Schlusse seiner Arbeit bespricht Vf. noch einige Einwendungen, die von HENNEBERG u. PFEIFFER (**90.** II. 924) gegen seine frühere, in Gemeinschaft mit LEHMANN (**89.** I. 353) ausgeführte Arbeit gemacht worden sind. (LVSt. **38.** 338—41. 26/2. [16/9*. 90.] Bremen.) SACHSSE.

Otto Reitmair, *Veränderlichkeit einiger Futtermittelfette.* Die hauptsächlichsten Ergebnisse der vorliegenden Unters., welche sich zunächst auf das Erdnuſsöl und den Erdnuſskuchen bezieht, sind, kurz zusammengefaſst, folgende: Das Erdnuſsfett ist

sehr veränderlich. In frischestem Zustande ist dasselbe fast farblos, klar, dünnflüssig u. zeigt keine Ausscheidungen. Geschmack u. Geruch desselben sind schwach u. angenehm. Es enthält keine freien Fettsäuren, die Verseifungszahl giebt das Minimum, die Jodzahl das Maximum der beobachteten Werte. Abgepreßtes Erdnußöl verändert sich langsam u. unbedeutend. Nur bei reichlichem Zutritte von Licht wird dasselbe nach einiger Zeit dickflüssig u. ranzig u. zeigt dann eine niedrigere Jodzahl u. höhere Verseifungszahl bei unbedeutender Erhöhung der Säurezahl. Das in den Erdnüssen enthaltene Fett verändert sich mit dem Altern der Früchte wenig, wenn die äußeren Schalen unverletzt bleiben, aber auch zerbrochene Kerne haben nach Jahren noch niedrigen Gehalt an freien Fettsäuren. Die Erhöhung der Verseifungszahl u. Erniedrigung der Jodzahl ist nur bei alten verdorbenen Kernen erheblich, dann haben dieselben auch ein schlechtes Aussehen u. ranzigen Geruch. Am bedeutendsten ist die Veränderlichkeit des Erdnußkuchenfettes, u. zwar erreicht dieselbe ihren Höhepunkt bei den fettärmsten Erdnußkuchen. Besonders die Säurezahl des Erdnußkuchenfettes steigt nach dem Abpressen. Die Jodzahl kann bis auf ein Drittel ihres ursprünglichen Wertes sinken, besonders wenn alte u. schlechte Nüsse verwendet waren, die Verseifungszahl ist dann sehr bedeutend erhöht.

Handelt es sich um die Beurteilung der Frische eines Erdnußkuchens aus der Beschaffenheit des Fettes, so giebt das Aussehen des extrahierten Fettes den ersten Anhaltepunkt. Ist dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur fest, so enthält es große Mengen freier Fettsäuren, je geringer der Gehalt an diesen ist, um so weicher erscheint das Fett. Die Extraktion ist mit den nötigen Vorsichtsmaßregeln auszuführen. Die hohe Jodzahl ist das beste Kennzeichen für die Frische des Kuchens u. des zur Pressung desselben verwendeten Samens. (LVSt. **38**. 373—400. 26/2.)

Sachsse.

Wegner, *Verluste durch Preßfutterbereitung.* Durch Agena aus Ostfriesland übermitteltes Dürrheu u. Grünpreßfutter hatten nach den Unterss. der Station Hildesheim folgende Zus.:

	Dürrheu	Grünpreßfutter
Proteïn	8,39%	4,70%
Fett	2,30 „	1,35 „
Stickstofffreie Extraktivstoffe	44,26 „	14,00 „
Rohfaser	21,45 „	10,35 „
Asche	8,11 „	4,30 „
Wasser	15,49 „	65,30 „.

Setzt man für Fett = 1 u. reduziert dementsprechend die übrigen Nährstoffe, so erhält man folgende Verhältniszahlen:

	Fett	Proteïn	N-fr. Extraktivst.	Rohfaser	Asche
Dürrheu:	1	3,64	19,24	9,32	3,5
Preßfutter:	1	3,48	10,37	7,6	3,1.

Daraus ist ersichtlich, daß bei der Bereitung von Preßfutter mehr Nährstoffe verloren gehen, als bei der Dürrheubereitung, nämlich 0,216 Proteïn, 11,975 stickstofffreie Extraktivstoffe, 2,32 Rohfaser u. 0,54% Asche. (MZ. **20**. 178. Febr. Norden.)

Proskauer.

Boldt, *Zum direkten Einflusse des Futters auf den Fettgehalt der Milch.* Bei Blätterfütterung betrug im Oktober 1888 der Fettgehalt 3,69—3,82, November 4,32 bis 3,30; Oktober 1889 3,49—3,63, November 3,63—3,75; Oktober 1890 3,63—3,96, November 4,06—3,69%. Bei grünen Schnitzeln: Dez. 1888 3,58%; bei 2 Pfd. Erdnußöl Dez. 1889: 3,56%; bei 2 Pfd. Weizenkleie u. Kleeheu Dez. 1890: 3,25%. — Bei sauren Schnitzeln: dasselbe Kraftfutter Jan. 1889 3,47, Febr. 3,56 (Schnitzel u. Blattgemenge), März 3,39, April 2,58, Mai 3,37, Juni 3,2 (frisches Luzernheu), Juli

3,35 (frisches Kleeheu), August 1.—15. 3,63% (ohne Schnitzel, 2 Pfd. Erdnuſsmehl, 2 Pfd. Kleie, abgewelktes Wickfutter), August 16.—30. 3,75 (junge Kleeweide), Sept. 1.—20. 3,63 (dasselbe), 21.—30. 3,69% (frische Rübenblätter). — **Dasselbe Kraftfutter:** **Jan. 1890** 3,41, **Febr.** 3,44 (Schnitzel u. Blattgemenge), **März** 3,24, **April** 3,32, **Mai** 3,31, **Juni** 3,05 (frisches Luzernheu), **Juli** 2,92 (frisches Kleeheu), **August** 1.—15. 3,03 (ohne Schnitzel, 2 Pfd. Erdnuſsmehl, 2 Pfd. Kleie, abgewelktes Wickfutter), Aug. 16.—30. 3,63 (junge Kleeweide), Sept. 1.—20. 3,69 u. vom 21.—30. 3,90% (frische Rübenschnitzel). Der Vf. schlieſst aus seinen Verss., daſs von in seiner Gegend (Uckermark) zu Gebote stehenden Futtermitteln durch die Blattweide im November in qualitativer u. quantitativer Hinsicht der höchste Milchertrag erzielt wird. Die Reihenfolge der Futtermittel in seiner Wirk. auf den Fettgehalt ist folgende: Blattweide (im Oktober u. September), junge Kleeweide (im August), grüne Schnitzel, 2 Pfd. Erdnuſsmehl u. 2 Pfd. Kleie (im Dez.), dann saure Schnitzel und Blattgemenge, abgewelktes Wickenfutter, abgewelktes Klee- u. Luzernfutter. (MZ. **20.** 129—30. Febr. [28/1.*] Straſsburg in U. Vers.-Stat. landw. Ver.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Rinne, *Über die Umänderungen, welche Zeolithe durch Erwärmen bei und nach dem Trübewerden erfahren.* Der Einfluſs der Erwärmung auf die optischen Eigenschaften der Krystalle ist in den letzten Jahren vielfach Gegenstand der Unters. gewesen. Auf die Zeolithe erstreckten sich derartige Unterss. aber bisher nur in soweit, als die durch Erwärmung u. Wasserverlust eingetretene Trübung die Beobachtung im durchfallenden Lichte nicht störte. Die Zeolithe nach vollendeter Trübung weiter zu untersuchen, war man bisher nicht im stande; ja man hatte auch kein besonderes Interesse daran, es zu thun, da man glaubte, daſs mit Trübewerden eine vollständige Zerstörung der Krystallstruktur eintrete. Diese irrige Anschauung beseitigt der Vf. mit den unter obigem Titel bekannt gegebenen schönen Unterss., welche darthun, daſs die Zeolithe mit dem Wasserverlust und Trübwerden weit entfernt sind, ihre Krystallstruktur zu verlieren, vielmehr fast durchweg ein wesentlich anderes, nicht minder gesetzmäſsiges Krystallgefüge annehmen. Die optische Unters. der getrübten Mineralsubstanz wurde durch einen sehr einfachen Kunstgriff ermöglicht, nämlich durch Einlegen in Öl, welches eine überraschende Aufhellung der Präparate herbeiführte. Die durch Erhitzen optisch u. chemisch veränderten Zeolithe werden der Kürze wegen als Metazeolithe, also Metanatrolith etc. in der Unters. bezeichnet. — Natrolith vom Puy de Marmon (Auvergne); die stark erhitzten, in Öl aufgeklärten Blättchen haben anscheinend kaum optische Veränderungen erfahren, erst in Schliffen ⊥ zur Längsaxe erkennt man, daſs das optische Verhalten völlig verändert ist; es ist eine Felderteilung mit zur a-Axe $7^1/_2{}^\circ$ betragenden schiefen Auslöschung eingetreten, aus dem rhombischen Natrolith ein monokliner Metanatrolith geworden, dessen krystallographische Orientierung insofern umgeändert wurde, als die frühere Basis zum Klinopinakoid, die c-Axe zur Orthodiagonale wurde, u. der Krystall in eine Zwillingsgruppe zerfiel. Dabei blieb die äuſsere Form vollkommen die ursprüngliche, selbst in gewissen feineren Details. Das beweist aber, daſs ohne merkbare Formveränderungen in einem ursprünglich höher symmetrischen Körper eine Umlagerung in Teile von niederer Symmetrie möglich ist. Die Erhaltung der Substanz in monokliner Gleichgewichtslage ist an die Unmöglichkeit des Wasserersatzes gebunden; in gehärtetem Canadabalsam behalten die Blättchen die neu angenommenen optischen Eigenschaften bei; bleiben aber die Blättchen einige Stunden an der Luft liegen, so verschwindet die Felderteilung, es findet eine Rückkehr in den früheren rhombischen Zustand statt, dagegen bleibt die Trübung, so daſs

auch hier Aufhellung mit Öl nötig ist. — *Skolezit* von Berufjord (Island); das monokline System ist erhalten, indes ist das frühere Orthopinakoid zum Klinopinakoid, das Klinopinakoid zum Orthopinakoid geworden, Zwillingsbildung eingetreten nach dem jetzigen Orthopinakoid, wie sie im nicht entwässerten Skolezit nach dem ehemaligen Orthopinakoid ging. Die Ebene der optischen Axen liegt ⊥ zum neuen Klinopinakoid, macht mit der c-Axe einen Winkel von 70°; die negative Mittellinie fällt mit der neuen Symmetrieaxe zusammen. Diese Umlagerung steht mit der äußeren Krystallform insofern in gewisser Beziehung, als der Skolezit auch fast symmetrisch nach der Querfläche entwickelt ist (β fast 90°; 89°, 5,4'), und die Teilchen bei der Umlagerung durch Erhitzung nur $^1/_4$ Wendung auszuführen hatten. Setzt man die Erhitzung am Skolezit fort, so geht auch die Veränderung weiter, die Doppelbrechung nimmt ab, Zwillingsbildung verschwindet, die Substanz ist rhombisch geworden. Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Längsrichtung der Krystalle gelegen, die negative Mittellinie senkrecht auf dem früheren Orthopinakoid. Beim Verweilen in wasserhaltiger Atmosphäre verändern sich die geglühten Skolezitplatten nicht. — *Thomsonit* liefert im Gegensatz zu den beiden vorhergehenden Mineralien bei Erhitzung nur geringe Veränderungen. Das rhombische System und die Verteilung der Elastizitätsaxen ($a = \mathfrak{a}$; $b = \mathfrak{b}$; $c = \mathfrak{c}$) sind in der trüben Substanz erhalten geblieben: nur die Stärke der Doppelbrechung hat sich verringert. — *Desmin* ist in krystallographischer Hinsicht schon deshalb von Interesse, weil er äußerlich die rhombische Symmetrie darstellt, nach seinem optischen Verhalten aber aus monoklinen Teilstücken sich aufbaut. Beim Erhitzen verschwindet die Zwillingsbildung, er wird zu dem, was er äußerlich erscheint, nämlich rhombisch; die Ebene der optischen Axen fällt in die Ebene der Basis und die erste positive Mittellinie in die Axe a. Beim Liegen in wasserhaltiger Luft kehrt Zwillingsbildung u. monokliner Aufbau zurück. — *Phillipsit* von Nidda; Aufbau ähnlich wie bei Desmin; nach $\infty P \breve{\infty}$ verbundene Individuen durchkreuzen sich nach 0P, u. zwei solcher Zwillingsstücke vereinigen sich nach $,P'\breve{\infty}$ zu Kreuzen, so ahmt der Phillipsit nicht bloß rhombische, selbst tetragonale Symmetrie nach. Nach erstem, kräftigem Erhitzen erscheint das trikline System u. mit ihm die Zwillingsbildung erhalten, nur hat sich die Ebene der optischen Axen etwas, u. zwar um 10° gedreht u. der Parallelstellung zur Basis genähert; erhitzt man weiter, so bleibt auch jetzt noch das trikline System und Zwillingsbildung, doch tritt beträchtliche Erniedrigung der Doppelbrechung ein; die Ebene der optischen Axen weicht nur um geringes von der Normalstellung auf 0P u. der Parallelstellung zur Brachybasis ab. Winkel der optischen Axen nahezu Null, damit Annäherung an die tetragonale Symmetrie. — *Harmotom* von Andreasberg, Aufbau ganz dem Phillipsit und Desmin entsprechend. Die Kreuzkrystalle kehren ihre $\infty P \breve{\infty}$-Flächen nach außen; auch hier bleibt nach Erhitzung das trikline System erhalten. Die Ebene der optischen Axen hat sich um 50° der Basis genähert, die Doppelbrechung ist gestiegen. — *Epistilbit* baut sich aus Zwillingsindividuen nach $\infty P \bar{\infty}$ auf und erlangt äußerlich vollkommen rhombische Form; durch Erhitzung verschwindet das monokline Wesen, u. es stimmen nunmehr äußere Form und innerer Aufbau miteinander überein. Ebene der optischen Axen ist $\infty P \bar{\infty}$. Beim Liegen an feuchter Luft kehrt der monokline Zustand wieder. *Heulandit*, für diesen gilt in krystallographischer Hinsicht etwas Ähnliches wie für Epistilbit, wenn man die Aufstellung etwas ändert, nämlich unter Beibehaltung der Basis 2P zu ∞P macht. Für die bei Erhitzung hervorgerufenen Veränderungen lassen sich nicht weniger als vier Stadien erkennen. Unerhitzt sind die Krystalle charakterisiert als monoklin, Ebene der optischen Axen senkrecht zum seitlichen Pinakoid, Felderteilung auf letzterem; erste positive Mittellinie in Axe b.

1. In Öl gekochte Krystalle erweisen sich als rhombisch, Ebene der optischen Axen ‖ $\infty P \breve{\infty}$, keine Felderteilung; negative Mittellinie ⊥ 0P. 2. Bis zur vollzogenen

Trübung erhitzte Krystalle, rhombisch, Ebene der optischen Axen ⊥ ∞P$\breve{\infty}$. Positive Mittellinie ⊥ P$\bar{\infty}$; Felderteilung auf ∞P$\breve{\infty}$. 3. Stark erhitzte Krystalle, rhombisch, alles wie 2, nur Felderteilung verschwunden. 4. Auf glühendem Platinblech erhitzte Krystalle; rhombisch, sehr schwache Doppelbrechung, sonst wie 3. Die schwächer erhitzten Blättchen kehren durch Wasseraufnahme in ihren ursprünglichen Zustand zurück, die stark erhitzten nehmen denselben jedoch nicht wieder an. — *Analcim*, die reguläre Form u. der anisotrope Aufbau des Minerales bereits bekannt, ähnlich wie beim Leucit; erhitzt man ikositetraedrische Analcimkrystalle, so werden die optischen Anomalien weit kräftiger und ganz ähnlich wie jene am Leucit. Wie aber optisch, so wird auch chemisch durch Wasserverlust die Substanz analog jener des Leucits, d. h. ein Natronleucit ($Na_2Al_2Si_4O_{12}$); doch besitzen die den letzteren aufbauenden Teilindividuen niedere Symmetrie, da der Analcim zu triklinem Natronleucit geworden; er besteht aus sechs pseudoquadratischen Hauptsektoren, deren Längsrichtungen wie die Hauptaxen des Würfels liegen, und deren jeder zwillingsmäfsig nach den seiner Längsrichtung parallelen zwei Würfelebenen in vier Einzelsektoren zerfällt. Die Doppelbrechung um die erste Mittellinie (4° in jedem Einzelsektor von der anliegenden Hauptaxe abweichend) ist negativ.

Chabasit nach Becke triklin mit scheinbar rhomboedrischem Aufbau. Das optische Verhalten natürlicher Chabasite ist variabel. Die positiv doppelbrechenden Chabasite (Idar, Osterode) nehmen beim Erhitzen, d. h. durch gleichzeitige Änderung ihres Wassergehaltes die optischen Eigenschaften der negativ-doppelbrechenden an. Ein weiteres Erhitzen verändert beide Arten der Chabasite gleichmäfsig zu stark positiv-doppelbrechenden; im übrigen bleibt Zwillingsbildung, also triklines System erhalten. Da sich nun in der Natur positiv und negativ doppelbrechende Chabasite finden, die letztere aber künstlich durch Wasserverminderung hervorgerufen werden kann, so ist zu vermuten, dafs die Ursache dieser Differenzen auch in der Natur im wechselnden Wassergehalte liegt. (MBerl. 1890. 705—49. [13/11.* 1890.].) Sauer.

A. Michel-Lévy und **A. Lacroix**, *Die Hauptbrechungsexponenten des Anorthits.* Es erschien wünschenswert, diese Werte am Anorthit, der sich in dem Pyroxengneifse von St. Clément in geeigneter Ausbildung darbot, möglichst exakt zu bestimmen; man erhielt für n_g (γ) = 1,586; n_p (α) = 1,574; n_m (β) = 1,581. Die Zus. dieses Anorthit ergab sich zu:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O (a. d. Diff.)
46,05	35,10	18,32	0,53

Für $n_g—n_p$ folgt: 0,012, (Rosenbusch giebt in seinen Hilfstabellen zur mikroskopischen Mineralbestimmung, Stuttgart 1888, diesen Wert zu 0,013, also fast genau übereinstimmend an. D. Ref.) (Cr. **111**. 846—47.) Sauer.

A. de Schulten, *Synthese des Kaïnits und Tachhydrits.* Der Kainit, dessen Formel $K_2SO_4.MgSO_4.MgCl_2 + 6H_2O$ ist, wurde erhalten aus einer konz. Lsg. von 500 g $MgCl_2$, 40 g Kalium- und 56 g Magnesiumsulfat. Der grofse Überschufs von $MgCl_2$ war nötig, weil Kaïnit durch W. zerlegt wird. Bei genügender Konzentration auf dem Wasserbade scheiden sich Kryställchen von Kaïnit aus, die durch Waschen mit absolutem Alkohol von der anhängenden Mutterlauge befreit werden. Die chem. Zusammens. ist die gleiche, wie beim natürlichen Kaïnit; D_{15°=2,120 (natürlich. Vork. D. 2,151). Die Krystalle werden 0,1—0,5 mm grofs mit den Flächen:

$$\infty \bar{P} \infty\ (100);\ P\ (\bar{1}11)\ u.\ (111);\ 0P\ (001)\ u.\ \infty \bar{P} \infty\ (010).$$

Auch die Winkelverhältnisse stimmen mit jenen von natürlichen Krystallen überein. Ebene der optischen Axen ist (010); die Auslöschung beträgt auf dieser Fläche 2—3° gegen den spitzen Winkel von (100) u. (001); spitze Bissectrix ist positiv;

Axenwinkel etwa 50°; $n_g - n_p = 0{,}014$. — Den Tachhydrit, dessen Formel bekanntlich $CaCl_2.2MgCl_2 + 12H_2O$ ist, erhält man einfach durch Mischen beider Salze unter Anwendung eines Überschusses von $CaCl_2$, Erhitzen u. Konzentrieren auf dem Wasserbade; die beim Erkalten ausfallenden Krystalle werden durch Pressen zwischen Fliefspapier getrocknet. Die Zus. ist gleich jener des natürlichen Salzes; $D_{15}.=1{,}666$ (beim natürlichen Salze 1,671); auch die Krystallform (rhomboedrisch) die gleiche. (Cr. **111**. 928—30. [15/12.* 90.].) Sauer.

Peter August von Sachsen-Coburg-Gotha, *Millerit (Nickelkies) von Morro Velho (Minas Geraës).* Bisher aus brasilianischen Gängen nicht bekannt, bildet nadelförmige, gestreifte, bronzegelbe Kryställchen, 2—3 mm lang, bisweilen mit Kupferkies besetzt u. associiert mit Quarz, Dolomit, Siderit u. Magnetkies. (Cr. **111**. 1001—2. [22/12.* 90.].) Sauer.

F. Gonnard, *Über Offretit, ein neues Mineral.* In dem Basalte von Mt. Simionse, bei Montbrison tritt häufig Phillipsit, etwas Chabasit, sowie sehr spärlich ein bisher nicht bekannter Zeolith auf; aus 60 kg des Gesteines gelang es, etwa 1,5 g des letzteren zu gewinnen. Die glänzenden, kaum 1 mm langen Kryställchen zeigen hexagonalen Habitus, Basis und Säule, rechtwinkelige Spaltbarkeit, glasigen Bruch, schwache Doppelbrechung (positiv), im Querschnitte Sektorenteilung, wie der Herrschelit; D. 2,13. Offretit schmilzt ohne Aufkochen zu einem weifsen Email, ist schwer angreifbar von Säuren u. besitzt folgende Zus.:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Wasser
52,47	19,06	2,43	7,72	18,90,

welche der Formel: $(K_2.Ca)_2Al_4Si_{14} + 17$ aq. entspricht. Der neue Zeolith nähert sich in der Form dem Herrschelit, in der Zus. dem Phillipsit. (Cr. **111**. 1002—3. [22/12.* 90.].) Sauer.

A. Sella, *Über die Gegenwart von gediegen Nickel in den Sanden des Elvo bei Biella (Piemont).* Bei Unters. der goldführenden Sande dieses Bergstromes wurden im schwersten Rückstande den Platinkörnchen ähnliche, duktile Metallfragmente bemerkt. Durch Aufarbeitung grofser Mengen von Sand gelang es, 0,1308 g des fraglichen Körpers zu gewinnen. Die quantitative Analyse ergab:

Ni	Fe
75,2	26,6;

Ni mit Spuren von Co, D.=7,8. Das würde etwa der Legierung Ni_3Fe entsprechen. Die das Nickelmetall führenden Sande des Elvo wurden zwischen Salussola, Magnonevolo u. Cerrione aufgenommen. Was die Herkunft des Nickels betrifft, so liegt es wohl nahe, dasselbe aus zerstörten Serpentinlagerstätten abzuleiten; die Goldführung der Sande läfst vermuten, dafs dieselben wahrscheinlich aus der Zerstörung krystalliner Gesteinskomplexe hervorgegangen sind, auch die sonst noch in ihnen vorkommenden schweren Mineralien, wie Magnetit, Hämatit, Rutil, Zirkon sprechen dafür. Man hat jedenfalls hiernach nicht nötig, diesem Nickeleisen einen kosmischen Ursprung zuzuschreiben. Wenn aber diese Auffassung in vorliegendem Falle zulässig erscheint, dann gewinnt dieser Fund ein hervorragendes allgemeines Interesse insofern, als er zur Vorsicht mahnen mufs, nicht, wie es bisher geschehen, der Verbindung gediegen Nickeleisen immer von vornherein einen kosmischen Ursprung zuzuerkennen. (Cr. **112**. 171—73. [19/1.*].) Sauer.

A. v. Kalecsinszky, *Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium d. kgl. ungar. geolog. Anstalt.* Unter anderen enthält der Bericht einige Analysen von allgemeinerem Interesse, nämlich: 1. von einem magnesitartigen Gestein (v. Csercsnaja, am Fufse des Cracu); 2. von Phillipsit von Somoskö; 3. von einem biharitartigen

Minerale von Bolfbanya bei Rezbanya. Überdies wird von einem Pharmakosiderit von Ùjbanya mitgeteilt, daſs als seltener Bestandteil *Thallium* in geringer Menge nachgewiesen wurde:

	$CaCO_3$	$FeCO_3$	$MgCl_2$	in HCl unlösl.	Glühverl. etc.
1.	7,55	20,37	47,61	22,02	2,45

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	D.
2.	49,65	21,88	6,99	—	5,28	Sp.	16,16	2,201
3.	40,54	13,98	—	31,95[1]	—	—	14,43[2]	2,5456.

[1] einschlieſslich etwas CaO; [2] nebst CO_2.

(Mitt. a. d. chem. Lab. d. kgl. ungar. geol. Anstalt. 1890. 150—53.) Sauer.

A. Lacroix, *Über die Einschlüsse des Trachyts von Menet (Cantal), ihre Varietäten und ihre Abstammung. Gneiſseinschlüsse.* Die Quarzfeldspatzonen sind resorbiert, das Gestein ist von Natronorthoklas jüngerer Bildung durchsetzt, welcher zuweilen um die Reste des alten Feldspates in rechteckigen Säulen ankrystallisierte, häufig mit Tridymit, seltener mit Hypersthen u. Pseudobrookit vergesellschaftet ist; zuweilen ist Ägirin häufig; genannte Mineralien sitzen auch in Hohlräumen auf. — *Pegmatitfragmente* bestehen aus Quarz u. Orthoklas, welche zerborsten u. mit zahllosen Luftblasen erfüllt sind; die Feldspäte sind am Rande gezackt und mit feldspätigen Neubildungen versehen. Auch sogen. *Sanidinite* sind als grobkrystalline Einschlüsse vertreten; man kann drei Abänderungen unterscheiden: 1. solche mit Sodalith; sie sind einigermaſsen fest und fanden sich im Tuffe von Brocq, bestehen vorwiegend aus einem idiomorphkörnigen Gemenge von Orthoklas und Anorthoklas, deren Zwischenräume von einem Minerale der Sodalithgruppe erfüllt sind; dazu kommen noch: Zirkon, Titanit, Pyrrhit, Biotit. (Nach dieser Beschreibung dürften diese Einschlüsse wohl als Bruchstücke einer hier vorhandenen Tiefenfacies dieser Trachyte zu deuten sein. D. Ref.) — 2. Eine häufigere Abänderung dieser Sanidinite besteht aus einem lockeren, z. Teil grobkörnigen, porösen Gemenge von Orthoklas u. Anorthoklas, stark veränderten Biotit, lichten Pyroxen, gröſseren Zirkonkrystallen und Titanit. In einem dieser Einschlüsse fanden sich bis Kubikzentimeter groſse Korundkrystalle der Form (1001), (10$\bar{1}$0). — 3. Einen dritten Typus findet man zusammengesetzt aus Pyroxen, brauner Hornblende, Biotit, Oligoklas, Apatit. (Cr. **111.** 1003—6. [22/12.* 90.].) Sauer.

F. Berwerth, *Altkrystalline Gesteine im Wiener Sandsteine.* An drei Stellen wurden drei voneinander verschiedene Gesteine gefunden: 1 Quarzdiorit, 1 Biotitamphibolgneiſs u. 1 Biotitgneiſs, z. Teil als mächtige Blöcke (exotische Blöcke) im Flyschsandsteine. Bei dem noch immer rätselhaften Auftreten von Blöcken krystalliner Gesteine unbekannter Herkunft in der Randzone des alpinen-karpathischen Flysches sind alle einschlägige Mitteilungen über Verbreitung und Beschaffenheit solcher Einschlüsse von Interesse. (VWi. 1891. 53. [20/1.*].) Sauer.

A. R. Leeds, *Zusammensetzung des Wassers oberhalb u. unterhalb der Niagarafälle.* Die Unters. mit Bezug auf eingeschlossene Gase ergab aus einer Anzahl Bestimmungen, daſs das W. dicht unterhalb der Fälle im Durchschnitt mehr O u. N enthält, als oberhalb der Fälle, und zwar auf 1 l 0,185 ccm mehr. (0,08 ccm O; 0,01 ccm N; N : O = 72,3 : 27,7). (JAm. **12.** 449—50.) Sauer.

Analytische Chemie.

J. A. Müller, *Bestimmung des Stickstoffes in den Ackererden.* Vf. hat die Kjeldahl'sche u. Natronkalkmethode mit Bezug auf ihre Anwendbarkeit für diesen Zweck geprüft, u. findet in den Resultaten Übereinstimmung. (An. [6.] **22.** 393—401. März.) Sachsse.

E. Waller, *Bestimmung von Lithium in Mineralwässern.* Um Lithium zu bestimmen und von den übrigen Alkalien zu trennen, benutzt man zur Zeit drei Methoden: 1. die Phosphatmethode (mit MEYER's Abänderung), 2. die GOOCH'sche Amylalkoholmethode und 3. die CARNOT'sche Fluoridmethode. Vf. hat sämtliche Methoden kritisch durchgearbeitet und teilt hier wichtige Winke für die praktische Ausführung mit. Schon bei der Überführung der Alkalien in Chloride ist zu beachten, daſs die Bariumniederschläge gern andere Salze, hauptsächlich aber jene des Lithiums mitreiſsen; es ist daher das Bariumsulfat am besten aus groſser Menge Flüssigkeit zu fällen u. reichlich auszuwaschen; das Bariumcarbonat aber muſs zweimal gefällt werden; beachtenswert ist auch die Neigung des LiCl, bei Ggw. von W. in LiOH überzugehen. Was nun die einzelnen Methoden betrifft, so empfiehlt der Vf., folgendermaſsen zu arbeiten: Die getrockneten Chloride (das Trocknen gelingt schwer über dem Wasserbade) werden in geringer, bekannter Menge W. gel., Disodiumphosphat u. Natronhydrat in mäſsigem Überschusse zugefügt, zur Trockne gebracht, in W. wieder gelöst; gleiches Volum starken Ammoniaks zugefügt, digeriert, 12 Stdn. stehen gelassen und mit Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen. Die Schwäche dieser Methode liegt darin, daſs durch zu viel Auswaschen Lithiumphosphat in Lsg. geht, durch zu weniges die anderen Alkalien beim Niederschlage zurückbleiben. Es empfiehlt sich, aus dem Filtrate, nach Eindampfen, nochmals Lithiumphosphat auszufällen zu versuchen.

Die GOOCH'sche Methode (**87**. 440), welche auf der Löslichkeit des Lithiumchlorides in Amylalkohol beruht, ist, falls die Summe der zu trennenden Chloride 0,2 g nicht übersteigt, die relativ beste Methode; unbequem sind bei dieser die lästigen Dämpfe von Amylalkohol, welche nur bei Vorhandensein sehr guter Abzüge die Anwendung der Methode gestatten.

Die CARNOT'sche Fluoridmethode ist nicht frei von Unvollkommenheiten. Aus dem Gemisch der Chloride wird mit ätherhaltigem Alkohol LiCl ein-, bez. zweimal extrahiert, eingedampft, in möglichst wenig W. aufgelöst, in einer Platinschale mit Ammoniumfluorid u. Ammon übergossen u. über Nacht stehen gelassen; der Niederschlag von LiF etwa 4—5 mal durch Dekantieren ausgewaschen mit der Fällflüssigkeit (Ammonfluorid u. das 4—5-fache von Ammoniak). Die Menge der Waschflüssigkeit ist zu messen, da man zu der Menge des schlieſslich als Sulfat gewogenen Li noch für je 7 ccm der Waschflüssigkeit 0,004 g hinzuzufügen hat.

Die Fäll- u. Waschflüssigkeit ist erst vor dem Gebrauche zu bereiten u. event. sich abscheidende Flocken von kieselfluſssauren Salzen, die von durch Ammoniak aus den Glasgefäſsen gelösten Silikaten herrühren, abzufiltrieren. Noch ist zu beachten, daſs Li_2SO_4 in Berührung mit Filterkohle leicht reduziert wird u. als Sulfid energisch den Tiegel angreift.

Vorläufig wiederholte Unterss. an Li-haltigen Quellwässern haben z. Teil von früher ausgeführten Analysen recht abweichende Resultate ergeben. Vf. gedenkt, die Unterss. fortzusetzen. (JAm. **12**. 214—23.) SAUER.

C. Posner u. **H. Epenstein**, *Die praktische Verwertbarkeit der α-Naphtolprobe auf Zucker.* Die Probe läſst sich praktisch am Krankenbette verwerten; die dazu nötigen Reagenzien müssen aber von absol. Reinheit sein. Man führt sie in der LUTHER'schen Modifikation aus, indem man einen Tropfen der zu untersuchenden Fl. mit einem Tropfen einer 10%igen Lsg. von α-Naphtol in Chlf. u. mit 1 ccm W. mischt u. diese Mischung im Gläschen mit 0,5 ccm konz. H_2SO_4 unterschichtet. Man erhält einen violetten Ring, wenn auch nur 0,03% Zucker in der Fl. vorhanden sind. Die Chlf.-Naphtollsg. darf sich beim Aufbewahren nicht selbst schon schwach violett gefärbt haben, dann aber darf ferner beim Zusammenbringen derselben mit konz. H_2SO_4 keine Färbung entstehen. Eine solche (grüne) tritt jedoch ein, wenn die H_2SO_4 salpetrige

Säure enthält. Auch wendet man gut enge Reagiergläser an. Da unverdünnter normaler Harn stets eine Rk. giebt, so verdünnt man den zu untersuchenden Harn auf das 20 fache; in diesem Falle bleibt bei Abwesenheit von Zucker die Rk. aus. Um die Methode quantitativ zu verwerten, ist der Harn so weit zu verdünnen, dafs er eine noch eben sichtbare Rk. ergiebt. Das Prod. der Verd. mit 0,02 (dem Ende des Eintrittes derselben) multipliziert, giebt dann den Zuckergehalt an. Natürlich giebt diese kolorimetrische Bestimmung nur approximative Werte, jedoch genügen dieselben für die Praxis völlig. Vff. haben das Verfahren noch dadurch einfacher gestaltet, dafs sie nicht den Harn, sondern das Reagenziengemisch verdünnen, und dieses in kleinen Röhrchen aufbewahren. Man vergleicht die Färbung mit derjenigen, welche in einer Fl. von bekanntem Zuckergehalte entsteht. (Bkl. **28.** 200—2. 23/2. Berlin. I. Med. Klin. d. Univers.) PROSKAUER.

E. Waller, *Milchanalyse.* Zur Bestimmung des Fettes in der Milch hat WANKLYN eine Methode angegeben, die in dem einfachen Ausziehen der eingetrockneten Milch mit Ä. besteht. Später hat Vf. dieses Verfahren etwas modifiziert, u. dasselbe heifst jetzt in Amerika das WANKLYN-WALLER-Verfahren. Bald darauf beschrieb ADAMS sein bekanntes Verfahren, bei welchem die zu analysierende Milch von einer Papierrolle aufgesaugt, diese getrocknet u. extrahiert wird. Nach diesem Verfahren erhält man nach allgemeiner Annahme etwas mehr Fett, als nach dem WANKLYN-WALLER-Verfahren. Vf. hat nun beide Methoden miteinander verglichen u. kommt zu folgenden Resultaten: Bei der WANKLYN-WALLER-Methode werden bessere Resultate erhalten, wenn man nur einige Male mit Ä. extrahiert, dann trocknet u. die Extraktion nochmals wiederholt. In jedem Falle scheint durch die letzten Extraktionen etwas Nichtfett mit extrahiert zu werden, u. zwar mehr bei dem Verfahren ADAMS, als bei dem Verfahren WANKLYN-WALLER. Die Anwendung flacher Schalen von 2 bis $2^1/_2$ Zoll Durchmesser gaben nach dem letzteren die besten Resultate. (JAm. **13.** 52—61. Januar.) SACHSSE.

L. Prunier, *Bemerkungen zum sogen. Ammoniakverfahren beim Chininsulfat.* Vf. hat die einzelnen Phasen dieses Verfahrens, wie es die französische Pharmak. vorschreibt, einer Prüfung unterworfen. Es wird verlangt, genau 2 g des zu unters. Präparates abzuwägen. Schon hierbei können verschiedene Abweichungen vorkommen, je nachdem man es mit einem krystallisierten Hydrat oder schon verwitterten Salze zu thun hat. Am besten ist es, von einem bei 100° getrockneten Prod. auszugehen. Ferner wird vorgeschrieben, 2 g Chininsulfat zunächst mit 20 g k. W. zu behandeln u. darauf auf 60° zu erwärmen; man läfst darauf langsam auf 15° behufs Filtration abkühlen. Vf. empfiehlt, die Substanz in sd. W. aufzulösen, die Lsg. auf 15° C. abzukühlen, event. zu filtrieren u. darauf Ammoniak zuzusetzen. Das Verfahren würde demgemäfs sich, wie folgt, gestalten: Man wägt eine gewisse Menge des entwässerten Salzes ab, nachdem man vorher eine Bestimmung des W. ausgeführt hat. Darauf l. man vollständig auf, indem man das entwässerte (oder durch Zuführung des notwendigen W. wieder hydratisierte) Salz mit 35 Tln. W. behandelt. Das Gewicht der Subst. u. des W. wird vor dem Kochen bestimmt, um nach dem Auflösen dieses Gewicht wieder herstellen zu können; im übrigen soll man das Kochen nicht allzu lange fortsetzen, ein bis zwei Minuten reichen in allen Fällen zur Lsg. der ganzen Substanzmenge aus. Das Verhältnis von 35 Tln. W. für 1 Tl. des wasserfreien Salzes entspricht 30 Tln. W. für 1 Tl. des kryst. Salzes mit 7 aq. Der Kodex giebt als Lösungsverhältnis 30,76 W.: 1 Tl. des letzteren Salzes an. Während das chemisch reine Chininsulfat 33 Tle. W. erfordert, l. sich das offizinelle Salz bereits in 30 Tln. auf; man wird daher schon aus der leichteren oder schwereren Löslichkeit des zu untersuchenden Präparates in 30 Tln. W. auf dessen stärkere oder geringere Verunreinigung mit Cinchonidin u. Cinchonin schliefsen können. Nach dem Auflösen läfst man erkalten, filtriert bei 15° C. ab, unter strenger Innehaltung dieser Temperatur, u. versetzt von

je drei Portionen des Filtrates, welche in drei Fläschchen sich befinden, die erste mit 7,5, die zweite mit 8,0 u. die dritte mit 8,5 ccm Ammoniak (D. 0,96), um festzustellen, welche Menge NH_3 zur vollständigen Fällung notwendig ist; mit dieser wird dann die Hauptmenge des Filtrates versetzt. Man verfährt weiter, wie im Kodex vorgeschrieben. (JPCh. [5.] **23**. 163—71. 15/2.) PROSKAUER.

Ferdinand Jean, *Analyse von Wein.* Zur Bestimmung des *Glycerins* werden 250 ccm Wein bis auf 100 ccm eingedampft, dann mit PbO u. etwas Barytwasser versetzt, geschüttelt u. filtriert. Das Filtrat wird mit H_2SO_4 neutralisiert, mit 5 g PbO, 10 g Sand u. 20 g $BaSO_4$ eingedampft u. bei 100° getrocknet. Man extrahiert mit 60 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen A. u. Ä.; von der Lsg. dampft man 3 ccm im tarierten Gefäſse mit 20 g trocknem, gepulvertem PbO ein, trocknet bis zu konstantem Gewichte bei 105—106° u. wägt; 30 ccm dampft man für sich im tarierten Gefäſse ein, erhitzt auf 160—170°, wägt u. zieht die Menge dieses Rückstandes nebst der des zugefügten PbO von der des Rückstandes der ersten 30 ccm ab. — Zur Bestimmung des *Önotannins* dampft man 200 ccm Wein auf 100 ccm ein, schüttelt mit frisch gefälltem Arsensulfid, filtriert, wäscht u. dampft das Filtrat mit Sand u. $BaSO_4$ ein. Den trocknen Rückstand extrahiert man mit w. A. u. entzieht der äther. Lsg. das Önotannin durch Behandlung mit 1 g Haut, filtriert, wäscht mit A. aus, trocknet u. wägt die Haut, u. multipliziert deren Gewichtszunahme mit 4, um die in einem Liter Wein enthaltene Menge Önotannin zu erfahren. Das Filtrat von der Haut wird mit W. versetzt, u. in einem aliquoten Teile der Lsg. wird durch Titrierung mit Jodlsg. die Menge der *Önogallussäure* ermittelt. Die Jodlsg. wird auf Gallussäure eingestellt, indem man von derselben zu einer mit Natriumdicarbonat versetzten Gallussäurelsg. so viel zusetzt, bis ein Tropfen der Lsg. Stärkepulver blau färbt. Abzuziehen ist die Menge Jodlsg., die durch die entsprechenden Mengen W. u. Natriumdicarbonat verbraucht wird. (Anl. **16**. 56—57. Paris. Lab. der Handelsbörse.) BODLÄNDER.

Ferdinand Jean, *Prüfung des Wachses auf Verfälschungen.* Um die *Stearinsäure* nachzuweisen, kocht man 3—4 g mit 60 ccm 96%ig. A.; der A. l. nur die Stearinsäure, deren Menge durch Titrierung mit alkoh. Kalilauge u. Phenolphtaleïn festgestellt wird. 1 g Stearinsäure entspricht 7,8 ccm $^1/_2$ Normalnatronlauge. Zu der neutralisierten Lsg. fügt man 3—4 ccm 50%ige Natronlauge u. kocht am Rückfluſskühler; nach beendeter Verseifung wird der A. abdestilliert u. die mit Sand gemischte getrocknete Seife wird mit Chlf. extrahiert. Es geht *Paraffin* u. *Myristinsäure* in Lsg. u. deren Summe wird nach Verjagung des Chlfs. durch Wägung des Rückstandes bestimmt. Darauf erhitzt man denselben eine Stunde am Rückfluſskühler mit 4—5 ccm Essigsäureanhydrid, bis die Myristinsäure vollständig acetyliert ist, bringt das Prod. mit etwas Eg. in ein graduiertes Rohr, das sich in einem Wasserbade von 90° befindet u. liest die Menge des unl. gebliebenen Paraffins ab; 1 g Paraffin entspricht 1,35—1,4 ccm. Die Myristinsäure wird aus der Differenz gegen das Gewicht des Rückstandes bestimmt; ihr Acetylderivat ist in Eg. l. Den in Chlf. unl. Teil der Seife l. man in h. W., filtriert, zersetzt die wss. Lsg. mit HNO_3 im geringen Überschusse, filtriert u. bestimmt im Filtrate das Glycerin nach der Dichromatmethode; 5 ccm Glycerin entsprechen 95 g *Stearin.* Die Menge der Cerotinsäure ergiebt sich aus der Differenz gegen die Einwage. (Anl. **16**. 54—55. Lab. der Handelsbörse. Paris.) BODLÄNDER.

F. A. Owen, *Bestimmung des Indigotins für Handelszwecke.* Vf. hat sein früher (**89**. II. 217) für diesen Zweck empfohlenes Verfahren etwas modifiziert. Das Verreiben des abgewogenen Indigos (1 g) mit W. bleibt wie bisher. Man spült die M. nach u. nach mit W. in eine 200 ccm-Flasche u. setzt hier 3 g Zinkstaub u. 60 ccm starkes käufliches Ammoniak (nicht Ätznatron, wie bisher) zu. Die Flasche wird

dann $^1/_2$ ccm über die Marke angefüllt u. geschüttelt. Die Reduktion tritt innerhalb $^1/_2$—2 Stdn. ein, sobald dieselbe vollständig ist, sieht die Lsg. blaſsgelb oder bei einigen Proben, welche Chlorophyll oder sonst nicht reduzierbare grüne Farbstoffe enthalten, grüngelb aus. Man bringt dann 50 ccm der Fl. in ein Becherglas oder eine Porzellanschale, setzt 5—6 Tropfen Ä. zu u. bläst mit der Pipette so lange Luft hindurch, bis das meiste Indigotin gefällt ist. Dann säuert man mäſsig mit HCl an, erhitzt zum Sieden u. filtriert durch ein getrocknetes u. gewogenes Filter. (JAm. **13**. 32. Jan.) SACHSSE.

Technische Chemie.

B. Kosmann, *Die Darstellung von Chlor und Chlorwasserstoffsäure aus Chlormagnesium.* Nach einer statistischen Zusammenstellung über die Produktion von Abraumsalzen, bez. von darin enthaltenem $MgCl_2$ u. die Produktion von $MgCl_2$ u. $CaCl_2$ beim WELDON- u. SOLVAY-Prozeſs, giebt der Vf. eine Beschreibung u. Kritik der einzelnen, zur Gewinnung von Chlor und HCl aus $MgCl_2$ vorgeschlagenen Verfahren u. Apparate, um daran einen auf thermochemische Spekulationen gestützten eigenen Vorschlag für Erreichung der gröſstmöglichen Ausbeute von Chlor aus $MgCl_2$ zu knüpfen. Darnach wird die Entwässerung des Magnesiumchlorides bis zur Bildung der Verbindung $MgCl_2 + 3Mg(OH)_2$ „Peroxychlorid" in besonderen Apparaten vorgenommen; das Prod. wird zerkleinert und in dem Destillierofen von PAUL KEIL (DRP. 40768) der Einw. eines Luftstromes unterworfen, so daſs die Entchlorung bei anfänglich minderen Temperaturen geleitet und erst darnach in höheren Hitzegraden vollendet wird. Die anfänglich entwickelten HCl-Dämpfe werden besonders aufgefangen und event. gemischt mit Luft durch die katalytisch wirkende MgO, die bei der Entchlorung entstanden ist, zur Verarbeitung auf Chlor geleitet. (Berlin. 1891. LEONHARD SIMION.) BODLÄNDER.

A. J. Rossi, *Über Hochofenschlacken und die Schmelzbarkeit der Silikate.* Die Zus. der Schlacken steht im engsten Zusammenhange mit der Ausbeute und der Beschaffenheit des Eisens. Jene Schlacke, welche bei niedriger Schmelzbarkeit und dem wenigsten Zuschlage zu erzeugen ist, muſs als die am meisten ökonomische gelten. Es würde beim Hochofenbetriebe zwar meist gelingen, das Erz mit seiner Gangmasse, die ja vorwiegend Quarz ist, zum Schmelzen zu bringen, doch es entstünden dann, wenn die Kieselsäure nicht an eine andere Basis gebunden würde, vorwiegend Eisensilikate, welche die Metallausbeute überaus erniedrigten. Eine genaue Kenntnis der Schlacken und sonstigen künstlichen Silikate nach ihrer Zus. und Schmelzbarkeit ist daher mit eine der wichtigsten Grundlagen für rationellen Hochofenbetrieb. Vf. nimmt folgende Sättigungsstufen der Kieselsäure an: sesquiacide, saure, neutrale, sesquibasische, dibasische u. tribasische. Natron- u. Kalisilikate sind in nahezu allen Verhältnissen schmelzbar, Thonerdesilikate so gut wie unschmelzbar; doch macht schon eine Beimengung von 3% Alkali sie für Hochofenbetrieb schmelzbar; das Optimum für die Schmelzbarkeit der Calciumsilikate stellt die Verbindung $CaO.SiO_2$; bei Magnesiumsilikaten sind die weniger basischen am wenigsten schwer schmelzbar. Durchweg günstiger für den Grad der Schmelzbarkeit verhalten sich die gemischten Silikate. Die Verbindungen von Kieselsäure mit Ca + Al, Mg + Ca, Al + Mg sind um so leichter schmelzbar, um so weniger basisch sie sind, bis eine gewisse Grenze der Acidität erreicht ist (SiO_2 zwischen 40—60%). — Im Anschluſs hieran werden Regeln für die Berechnung der Schlacken gegeben, wobei ausschlieſslich das O-Verhältnis zu Grunde gelegt wird. Um nun die Formel auf einen möglichst einfachen Ausdruck zu bringen, hält es der Vf. für bequem, die Basen sämtlich durch CaO auszudrücken; die Umrechnung wird durch Tabellen erleichtert. Handelt

es sich nun darum, für einen gegebenen Fall Schlacken mit einem bestimmten O-Verhältnisse zu bekommen, welche für diesen Fall die günstigste Ausbeute sichern, so wird das Silikatgemisch der Erzmasse, des Zuschlages und der Asche der Kohle, deren Zus. jede für sich festgestellt ist, als Kalksilikat berechnet. Aus den erhaltenen Zahlen läfst sich dann weiter leicht berechnen, wie das Verhältnis der drei Bestandteile der Charge zu nehmen ist, um eine Schlacke von dem gewünschten O-Verhältnisse der SiO_2 und Basen zu erhalten. Von dem Charakter der Schlacke ist die Qualität des Eisens in hohem Grade abhängig. Das wird vom Vf. mit Hilfe einer grofsen Anzahl von Schlackenanalysen nachgewiesen. Im allgemeinen kann man sagen, dafs Schlacken mit einem O-Verhältnisse von Kieselsäure zu Base = 4 : 3 oder 4 : 4 graue Eisensorten liefern; fällt das Verhältnis zwischen 4 : 2 u. 4 : 3, so sind lichtere Abstufungen zu erwarten; bei 4 : 2 erhält man leicht weifses Eisen; bei 4 : 6 graphitisches Eisen. (JAm. **12**. 188—214. 307—39. 1890.) SAUER.

L. Biard, *Verhältnis zwischen der wirklichen und der Schwefelsäureasche in den Produkten der Rohrzuckerfabrikation.* Bei der nach SCHEIBLER's Methode erfolgenden Veraschung mit Schwefelsäure hat man nach dessen Vorschlag die gefundene Asche mit 0,9 zu multiplizieren, um die wirkliche Asche zu finden. Wie bekannt, ist dieser Faktor etwas willkürlich, u. es ist daher wichtig, eine Methode zur raschen u. bequemen Bestimmung der Asche zu suchen. Zu diesem Zwecke hat man beim Veraschen verschiedene Zusätze empfohlen (vgl. **89**. II. 994; **90**. II. 474; **91**. I. 445), die indes sämtlich beim Veraschen der Prodd. aus Zuckerrohr unnötig sind. Vf. verbrennt einfach bei dunkler Rotglut. Die über einer Gasflamme verkohlte M. wird auf den Rand der Muffel gestellt, welche nur hinten dunkelrot glühend ist. Die Asche wird schnell grau u. endlich fast weifs, wenn man sie einige Minuten in den Hintergrund der Muffel stellt. Trotz dieses Verfahrens, welches natürlich die Anwendung eines Faktors unnötig macht, hat Vf. doch untersucht, ob bei der Schwefelsäureveraschung der Rohrprodd. der Faktor 0,9 nicht zu hoch ist. Als Mittel der untereinander wenig abweichenden Bestimmungen ergab sich 0,785, ungefähr dasselbe, wie nach neueren Bestimmungen für die Rübenprodd. (Sucrerie indigène **37**; ZRüb. 1891. 93—96.) SACHSSE.

E. Reichardt, *Johannisbeerwein und Obstwein.* Die Johannisbeerweine aus der Provinz Sachsen werden durch Gärung eines mit Zucker — meist Rohrzucker — versetzten Mostes hergestellt. Verf. untersuchte einen Weifs- u. zwar Rotweine mit folgenden Resultaten:

	Weifser Wein		Roter Wein	
	D^{18}. 1,0169		D^{17}. 1,022 u.	1,0205
Gew. % A.	13,07	13,11	13,48	13,23
Gesamtsäure in 100 Tln.	1,06		9,982	1,073
Davon flüchtig „	0,06		0,091	
Extrakt „	9,83		10,32	10,39
Zucker „	7,07	6,60	6,96	6,61
Glycerin „	0,645	0,641	0,562	0,508
Asche „	0,218	0,202	0,231	0,220
Schwefelsäure „	0,010		0,017	
Phosphorsäure „	0,009		0,007	
Alkalien „	0,128	0,123	0,184	0,182
Chlor „	—	—	0,006	
Kalk „	0,025	0,018	0,021	0,023
Magnesia „	0,007	0,006	0,004	0,004.

Die Prüfung des Farbstoffes ergab eine nahe Übereinstimmung in den Resultaten mit dem Rotweinfarbstoffe des Traubenweines.

Die Säuren des Weifsweines betrugen: 0,065 flüchtige (auf Essigsäure berechnet), 0,642 Weinsäure, 0,268 Äpfelsäure und 0,469°/₀ Weinstein. Diese Obstweine und namentlich auch Stachelbeerwein dienen ausgebreitet zur künstlichen Bereitung der Weine u. Nachahmung der Traubenweine, denen sie oft ihre Blume geben müssen; daher unterscheiden Kenner sehr wesentlich noch die einzelnen Sorten der Beere, z. B. schwarze Johannisbeeren u. dergl. mehr. (ZNH. **5.** 21—22. Febr. Jena.) PROSK.

George Embrey, *Ein Vergleich englischen und amerikanischen Äpfelweines nebst Vorschlägen zur Bestimmung des Betrages zugesetzten Wassers.* Die unter 1, 2 und 3 aufgeführten Sorten sind amerikanischen Ursprungs, 4 ist ein alter, 5 ein junger englischer Äpfelwein, 6 ist ein unvergorener Saft aus ausgelesenen Tafeläpfeln:

	1	2	3	4	5	6
D.	1,03428	1,03348	1,03235	1,0100	1,02148	1,04808
Alkohol	2,91	3,49	2,45	3,64	3,32	0,21
Rohrzucker	—	—	—	—	—	10,84 (Rohrzucker und Traubenzucker zusammen)
Traubenzucker	7,91	8,2	6,93	0,36	3,86	
Flüchtige Säure als Essigsäure berechnet	0,096	0,048	0,128	0,222	0,144	0,024
Nicht flüchtige Säure als Äpfelsäure berechnet	0,33	0,671	0,712	0,244	0,244	0,549
Asche	0,3	0,32	0,24	0,3	0,34	0,3
Gesamtextrakt	9,2	9,6	8,96	4,5	6,7	12,06

Der Vf. glaubt, dafs, wenn der Gehalt an Asche unter 0,25°/₀ herabsinkt, der Verdacht der Verdünnung durch W. vorliegt. — In der Diskussion wird von verschiedenen Seiten darauf aufmerksam gemacht, dafs die Bestimmung der Alkalität der Asche u. die Berechnung des ursprünglichen spezifischen Gewichtes des Mostes nach den HOFMANN'schen Tabellen für Bier zur Entscheidung, ob Verdünnung vorliege, heranzuziehen sei. (Anl. **16.** 41—45. Januar.) BODLÄNDER.

A. Villiers, *Zusatz von Schwefelsäure zum Wein.* Der französische Justizminister hat über diesen Punkt ein Zirkular erlassen, ungefähr folgenden Inhaltes: Natürlicher Wein enthält keine merkbaren Mengen Schwefelsäure. Findet man irgend erhebliche Mengen, so rühren diese von Zusatz von Gips oder freier Schwefelsäure her, was leicht zu unterscheiden ist. In dem ersteren Falle wird die Acidität nicht gemindert, in dem zweiten stark vermehrt. Die zugesetzte Schwefelsäure befindet sich in dem Weine als saures Sulfat oder auch als freie Schwefelsäure. In beiden Fällen ist sie in A. l., während die neutralen Sulfate in A. unl. sind. Wenn man also den Wein auf ein gleiches Volum eindampft u. dann zu dem Reste das dem ursprünglichen gleiche Volum A. (95°) zusetzt, so hat man dann in der alkoh. Lsg. viel Disulfate oder freie Schwefelsäure, wenn der ursprüngliche Zusatz in Form freier Säure erfolgte. Zu diesen Ausführungen macht nun Vf. die Bemerkung, dafs dieselben einen häufig anzutreffenden Irrtum enthalten. Man vergifst nämlich, dafs man den Gips nicht dem gegorenen Weine zusetzt, sondern dem Moste, welcher vielmehr Weinstein enthält, als ersterer. Der gegipste Wein enthält also ebenso viel Weinstein wie der natürliche Wein, u. aufserdem die l. Prodd., welche aus der Einwirkung des Gipses auf den Weinstein hervorgehen. Diese sind nach CHANCEL neutrales K-Sulfat u. Weinsäure:

$$2(C_4H_5KO_6) + CaSO_4 = C_4H_4CaO_6 + K_2SO_4 + C_4H_6O_6,$$

u. nach BUSSY u. BUIGNET K-Disulfat:

$$C_4H_5KO_6 + CaSO_4 = C_4H_4CaO_6 + HKSO_4.$$

Die Wirk. der einen oder der anderen Rk. besteht in der Einführung einer gröfseren Menge l. Kalis, als darin enthalten sein sollte, u. in der Vermehrung des Gewichtes der Extraktivsubstanzen. Das Gipsen bewirkt auch, wie der direkte Zusatz einer Mineralsäure, die Vermehrung der Acidität. Das von dem Zirkular empfohlene Verfahren zur Unterscheidung zwischen der Anwendung von Gips oder von freier Schwefelsäure führt aber in keinem Falle zum Ziele. Wenn auch die Rk. zwischen Gips u. Weinstein nach der ersten der oben gegebenen Gleichungen verläuft, so bleiben die Prodd. der Rk. K_2SO_4 u. $C_4H_6O_6$ doch nur, solange die Lsg. verdünnt ist. Konzentriert man aber u. setzt A. zu, so bildet sich Weinstein u. K-Disulfat. Das empfohlene Verfahren ist also nicht anwendbar, mag nun die Rk. zwischen Gips u. Weinstein in der einen oder anderen Weise verlaufen. (BPar. [3.] **5.** 252—54. 20/2.)

SACHSSE.

Patente.

C. Heyer, Dessau, *Darstellung von Kohlenwasserstoffen zum Carburieren von Gasen.* Zur Beseitigung des unangenehmen Geruches, welchen die Verbrennungsprodd. der mit den gebräuchlichen KW-stoffen carburierten Gase zeigen, werden die Carburierkohlenwasserstoffe mit Wasserstoff behandelt, wodurch die in denselben enthaltenen unter Bildung von Schwefelwasserstoff zerlegt werden. Sehr unreine, namentlich an Phenolen u. Schwefelkohlenstoff reiche KW-stoffe sollen aufserdem noch über Ätzkali oder Ätzkalk destilliert oder mit wss. oder alkohol. Alkalilsgg. digeriert werden. (Pbl. **11.** 712. DRP. 53096. 22/10. 89.)

P. Oltósy & Söhne, Wien, *Zündhölzer ohne Köpfe.* Die Zündhölzchen ohne Kopf bestehen aus gewöhnlichem Holzdraht, dessen Ende in eine Lsg. von 20 Gewichtsteilen chlorsaurem Natron, ungefähr 4 Gewichtsteilen schwefelsaurem Ammoniak u. ungefähr 2 Gewichtsteilen Gummi oder Zucker oder einem anderen Kohlehydrate in W. getaucht ist. Zur Entzündung solcher Hölzchen dient eine Reibmasse aus rotem Phosphor, Schwefelantimon und Gummi, wie solche bei den bisherigen Sicherheits- (Schweden-) Hölzchen gebräuchlich ist. (Pbl. **11.** 722. DRP. 52842. 14/8. 89.)

F. A. Abel, London, u. **J. Dewar**, Cambridge, England, *Darstellung von Sprenggelatine in dünnen Drähten behufs Verwendung derselben als Patronenbesatz.* Bei der Anfertigung von Explosivstoffen in Form von Drähten oder Stangen aus Sprenggelatine u. dergl. wird ein weniger gefährliches u. stabileres Prod. dadurch erzielt, dafs dem Explosivstoff ca. 10% Tannin enthaltenden Stoffes beigemengt werden. Unter Tannin sind hierbei alle Prodd. zu verstehen, welche im Handel unter diesem Namen oder unter dem Namen Gerbsäure verkäuflich sind. Von diesen Prodd. ziehen aber die Erfinder die Anwendung eines Zusatzes von Gallotannin vor. (Pbl. **11.** 722. DRP. 53294. 6/8. 89.)

C. O. Lundholm u. **J. Sayers**, Stevenston, Schottland. *Vermischen, resp. Vereinigen von Nitrocellulose mit Nitroglycerin, Nitrobenzol etc.* Um gröfsere Mengen Nitrocellulose, als bisher möglich war, mit Nitroglycerin zu verbinden u. eine einheitliche Gelatine zu erhalten, wird die Nitrocellulose in W. fein verteilt u. hierzu das Nitroglycerin in feinem Strahle oder zerstäubt zugegeben. Das W. wird von der gebildeten Gelatine durch Abgiefsen, Filtrieren u. Abschleudern geschieden und letztere durch Behandlung mit heifsen Walzen transparent gemacht. Anstatt nur die Nitrocellulose in W. fein zu verteilen u. das Nitroglycerin hinzuzugeben, können beide Bestandteile für sich in W. fein verteilt u. dann beide Fll. miteinander vermischt werden.

In gleicher Weise wie Nitroglycerin kann auch Nitrobenzol, geschmolzenes Dinitrobenzol, Pikrinsäure oder Dinitrotoluol mit Nitrocellulose nach dem neuen Verfahren gelatiniert werden. An Stelle von W. können auch Gasolin, Paraffinöl und leichte Petroleumarten als Verteilungsflüssigkeit verwendet werden. (Pbl. **11.** 722. DRP. 53296. 12/9. 89.)

Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei, Bremen. *Darstellung eines neuen Stoffes aus dem Wollfette.* Der neue Stoff, ein Extrakt- oder Gummiharz, ist nach Angabe der Patentschrift l. in W., verd. A. u. in Wollfett, dagegen unl. in Benzin, Ä., Chlf., Schwefelkohlenstoff, Aceton u. konz. A. u. wird aus dem mittels Schwefelsäure gefällten Fettschlamme der Wollwäschereien dadurch gewonnen, dafs man ihn (vor oder nach Verseifung) mit Benzin, Ä., Chlf., Schwefelkohlenstoff oder einem sonstigen fettlösenden Mittel, sowie Alkoholen, z. B. Äthyl-, Methyl- oder Amylalkohol behandelt u. die gewonnene Lsg. mittels W. oder verd. A. reinigt, wobei sich der neue Stoff als Bodensatz absetzen soll. (Pbl. **11.** 711. DRP. 52978. 18/4. 89.)

A. S. Nettl, Prag. *Darstellung von Oxalsäure aus den Kochlaugen der Sulfitcellulosefabrikation.* Die durch Behandeln mit Schwefelsäure oder mit Kalk vorgereinigten Abfalllaugen der Sulfitcellulosefabrikation werden auf ca. 40° B. eingedickt, event. auch zur Trockene gebracht, in noch warmem Zustande mit der doppelten Menge eines Gemisches von 2 Tln. Ätzkali u. 1 Tl. Ätznatron versetzt u. in eisernen Gefäfsen 1—4 Stdn. auf über 180° unter Vermeidung einer Verkohlung erhitzt. Aus dem so gewonnenen Prod. wird die Oxalsäure in bekannter Weise rein dargestellt. Oder die gereinigten Ablaugen werden auf 30° B. eingedickt, mit Säge- oder zerkleinerten Schälspänen vermischt u. sodann mit Ätzalkalien in der vorstehend beschriebenen Weise weiter behandelt. (Pbl. **11.** 706. DRP. 52491. 1/10. 89.)

Notizen.

L. Tetmayer, *Das basische Konvertereisen als Baumaterial. Ein Beitrag zur Frage der Dimensionsberechnung von Eisenkonstruktionen.* (St. **10.** 1047—54.)

Schmieder, *Einrichtung beim schlesischen Zinkdestillationsofen für Abführung der beim Räumen der Muffeln sich bildenden Dämpfe und Gase.* (BHZ. **49.** 301—2; Ö. **38.** 459—60.)

H. Rössler und **B. Edelmann**, *Versuche über die Zinkentsilberung.* (BHZ. **49.** 245—49.)

H. Rössler und **B. Edelmann**, *Versuche über die Zinkentsilberung.* (BHZ. **49.** 429—32.)

L. Schleiffarth, *Versuche mit Aluminiumlegierungen in der Luftschifferschule zu Chalais-Meudon.* (ChZ. **14.** 1409—10.)

J. Takayama, *Über den Gebrauch des zersetzten Granitsandes als natürlichen Mörtel in Japan.* (D. **278.** 275—86.)

E. O. v. Lippmann, *Über einige Neuerungen in der Zuckerraffination.* (ChZ. **14.** 1405—6.)

E. v. Proskowetz jr., *Zur Frage des individuellen Verhaltens der Zuckerrübe hinsichtlich der Abnahme des Zuckergehaltes.* (ÖU. **19.** 159—62.)

H. Zaunschirm, *Zur Rübenuntersuchung.* (ÖU. **19.** 203—4.)

M. Märcker, *Die technische und wissenschaftliche Entwickelung der Brennerei in den letzten fünfzehn Jahren.* (ÖU. **19.** 205—16.)

M. T. Lecco, *Zur Kenntnis der serbischen Weifsweine von 1889 aus Negotina.* (Mitt. aus dem kgl. serbischen Staatslaboratorium in Belgrad.) (ChZ. **14.** 1409.)

F. Schütt, *Die Keimungswärme des Malzes.* 1. Berechnung der bei der Keimung entstehenden Wärmemenge. 2. Verbleib der gebildeten Wärme. 3. Die Entfernung der Keimungswärme durch Ventilation. 4. Die Entfernung der Keimungswärme in der Praxis. a. die Tennenmälzerei. b. die pneumatische Mälzerei. (WBr. **7.** 685—89.)

E. Möller-Holst, *Über die Dauer der Keimung.* (ÖU. **19.** 155—59.)

Schlufs der Redaktion: den 18. März 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band I. No. 15. 8. April.

Organische Chemie.

A. E. Tutton, *Krystallographische Beziehungen zwischen den Derivaten des Dibenzoylcinnamens. Mit 33 Textfiguren.* Die Unterss. beziehen sich auf die von JAPP u. KLINGEMANN (**90.** I. 19) dargestellten Körper. Unter den Resultaten sind die Polymorphien u. Isomorphien zwischen dem Methyl-, Äthyl- u. Propyltriphenylpyrrholon (5., 7. u. 9.), ferner die ganz auffallend starke Dispersion der optischen Axen für verschiedene Farben des Spektrums bei der monoklinen Modifikation der genannten Äthylverb., endlich der Nachweis, auch der krystallographischen Identität zwischen der Oxylepidensäure u. ZININ's Isoxylepidensäure zu erwähnen.

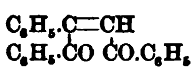
1. *α-β-Dibenzoylcinnamen (Dibenzoylstyrol)* (I), F. 129°; aus einem Gemische von Chloroform u. Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert; das Ausgangsmaterial, aus welchem die folgenden zehn Substanzen deriviert sind. Rhombisch von prismatischem Typus; 0,6898 : 1 : 0,6500.

2. *Triphenylcrotolakton* (II), F. 117—118°; aus A. umkrystallisiert. Monoklin von prismatischem Habitus; 1,0029 : 1 : 1,0711; ac = 81° 32'.

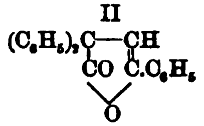
3. *Dibenzoylcinnamenimid*, $C_{22}H_{17}NO$. F. 180°; bildet sich bei Mischung von alkoh. Ammoniak mit einer h. alkoh. Lsg. des Dibenzoylcinnamens. Rhombisch, von tafelförmigem Typus; 0,6911 : 1 : 0,8151.

4. *Triphenylpyrrholon (das Imid des Triphenylcrotolaktons)* (III). F. 221°; aus Ä. umkrystallisiert. Triklin, von prismatischem Typus; 0,7791 : 1 : 0,5124, ac = 78° 56'; ac = 73° 23'; ab = 87° 32'.

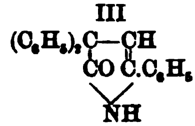
I



II



III



5. *Methyltriphenylpyrrholon* (IV). Zwischen dieser Methylverb. u. den unter 7. u. 9. aufgeführten Äthyl- u. Propylverbb. bestehen die schon oben erwähnten isodimorphen Bezüge: die Methylverb. ist hexagonal u. triklin, die Äthylverb. triklin u. monoklin; die Propylverb. monoklin u. rhombisch.

Speziell für die Methylverb. gilt: bei der gewöhnlichen Darstellungsweise wird die trikline Modifikation erhalten: F. 143°; Typus häufig tafelförmig; 0,9059 : 1 : 0,8695; bc = 79° 52'; ac = 86° 3'; ab = 70° 26'. Erhitzt man diese Krystalle auf 340°, so entsteht bei dem Umkrystallisieren aus A. eine rhomboedrische Modifikation, zum Teil durch gleichwertige Entwickelung der beiden Rhomboeder von holoedrischem Typus; F. 138°; a : c = 1 : 2,4343.

6. *Brommethyltriphenylpyrrholon*, $C_{23}H_{18}BrNO$. F. 153°; aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Monoklin, von prismatischem Typus; 1,6549 : 1 : 1,0430; ac = 88° 29'.

7. *Äthyltriphenylpyrrholon* (V). Unter scheinbar gleichen Verhältnissen bildet sich bald eine trikline, bald eine monokline Modifikation, ja einmal entstand sogar eine rhombische, ging aber bei dem Versuche, sie umzukrystallisieren, verloren, was

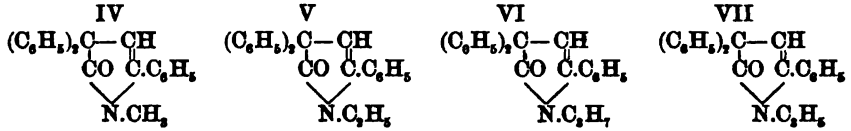
wegen der Analogie mit der betr. Modifikation der Propylverb. bedauerlich ist. a. Trikline Modifikation: F. 123°; von prismatischem Typus: 0,9120 : 1 : 0,9524; bc = 78° 48′; ac = 89° 10′; ab = 68° 2′. b. Monokline Modifikation (durch die oben erwähnte starke Dispersion ausgezeichnet); an den Krystallen sind Orthopinakoid, Basis u. beide Hemipyramiden gewöhnlich im Gleichgewichte ausgebildet; 1,6898 : 1 : 1,9579; ac = 86° 54′.

8. *Bromäthyltriphenylpyrrholon*, $C_{24}H_{20}BrNO$, F. 142°; aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, monoklin; 1,2102 : 1 : 0,5602; ac = 80° 58′.

9. *Propyltriphenylpyrrholon* (VI). a. Monokline Modifikation; dieselbe wurde nur einmal, aber dann in sehr guten Krystallen erhalten, welche, wie die der analogen Modifikation der Äthylverb., mit denen sie auch dem Typus nach übereinstimmen, durch eine starke Dispersion ausgezeichnet sind; F. 95—98°; 1,8060 : 1 : 1,8821. b. Rhombische Modifikation, die gewöhnlich sich bildende; 0,6494 : 1 : 0,7646; von prismatischem Typus.

10. *Allyltriphenylpyrrholon* (VII). F. 110—112°; monoklin: 1,6654 : 1 : 1,8441; ac = 88° 53′, also rhombischen Formen nahestehend, während auch Verwandtschaft mit den monoklinen Formen der Äthyl- u. Propylverbb. vorhanden ist.

IV V VI VII



11. *Verbindung* $C_{21}H_{16}O$, *durch Destillation des Dibenzoylcinnamens erhalten.* F. 92—93°; aus Ä. umkrystallisiert. Monoklin; 1,9640 : 1 : 1,0331; ac = 67° 47′.

12. *Oxylepidensäure*, $C_{27}H_{20}O$. Wie erwähnt, verhielten sich die gewöhnliche Oxylepidensäure u. ZININ's Isoxylepidensäure auch krystallographisch übereinstimmend. F. 174—175°; aus A. umkrystallisiert. Monoklin, von flach prismatischem Typus; 2,1257 : 1 : 2,1425; ac = 89° 51′. (ZKr. **18**. 545—78. 13/3. London.) NIES.

A. Fock, *Krystallographisch-chemische Untersuchungen.* 9. Reihe. *Mit 14 Holzschnitten.* 1.—3. Vergl. unter „Anorganischer Chemie".

4. *Hyoscyamin*, $C_{17}H_{23}NO_3$. F. 109°; aus A. umkrystallisiert. Quadratisch, von tafelförmigem Typus; a : c = 1 : 2,7082.

5. *Atropin*, $C_{17}H_{23}NO_3$. F. 115—116°; aus A. krystallisiert. Rhombisch, von langprismatischem Typus; 0,6301 : 1 : ?

6. *Oxalendiazoximdiäthenyl*, $H_3C.C{<}^{N}_{ON}{>}C.C{<}^{N}_{NO}{>}C.CH_3$. F. 164—165°; aus W. krystallisiert. Rhombisch, vielleicht hemiëdrisch, von langprismatischem Typus; 0,3636 : 1 : 0,1304.

7. *Phtalimidopropylmalonester*, $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}NCH_2-CH_2-CH_2CH-(CO_2.C_2H_5)_2$. F. 46—48°; aus Lg. krystallisiert: Monoklin, von tafelförmigem Typus; 3,2601 : 1 : 1,6444.

8. $C_{12}N_6H_7O_{10} + C_6H_6$ *(erhalten bei der Einwirkung von Chlorcyan auf thiopikrinsaures Kalium).* Aus Bzl. krystallisiert; Triklin, durch Vorherrschen der drei Flächenpaare würfelartiger Typus; 0,5217 : 1 : 0,6380; bc = 90° 24′; ac = 93° 43′; ab = 84° 39′.

9. *p-Anilido-m-nitrobenzoësäureäthyläther*, $C_6H_5NH.C_6H_3(NO_2)CO_2.C_2H_5$. F. 123°; aus A. krystallisiert. Hexagonal, nur das Rhomboeder von 106° 30′ wurde beobachtet; a : c = 1 : 2,1119.

10. *o-Nitrodiphenylamin*, $NO_2-C_6H_4-NH-C_6H_5$. F. 75°; aus A. krystallisiert.

Rhombisch, von tafelförmigem Typus; 0,4678 : 1 : 0,6709. Eine Formenverwandtschaft der Verb. mit o-Nitrodiphenyl, das nach dem Vf. rhombisch (0,9241 : 1 : 0,6728) krystallisiert, kommt gut zum Ausdrucke, wenn man die für obiges Axenverhältnis als Grundpyramide angesehene Form zu P̆2 macht: es resultiert dann 0,9356 : 1 : 0,6709.

11. *c-Acetylmethylpyrrol*, $C_4H_2(C_2H_3O)(CH_3)NH$. F. 85—86°; aus A. krystallisiert. Monoklin; 0,9663 : 1 : 0,34457; ac = 89° 12′.

12. *Acetyl-c-diäthylpyrrol*, $C_4H_2(C_2H_3O)(C_2H_5)NH$. F. 98°; aus Bzl. krystallisiert. Monoklin; nach der Klinoaxe gestreckte Formen, die nur aus Basis, Säule (mitunter hemimorph entwickelt) u. Klinopinakoid bestehen; 0,8953 : 1 : ?; ac = c 90°.

13. *c-Acetyl-c-triäthylpyrrol*, $CH(C_2H_3O)(C_2H_5)_2NH$. F. 138°; aus A. krystallisiert. Monoklin; die dick tafelförmigen Krystalle sind ebenfalls nur von den unter voriger Nr. genannten Flächen gebildet; 0,5830 : 1 : ?; ac = 87° 25′.

14. *Äthylpyrrylcinnamylketon*, $C_4H_2(C_2H_5)(CO.CH{=}CH.C_6H_5)NH$. F. 148°; aus A. krystallisiert. Rhombisch; durch vorwaltendes 010 dünn tafelförmig; 0,2266 : 1 : 0,4123.

15. *Diäthylpiperidinpikrat*, $C_5H_9(C_2H_5)_2N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. F. 105—107°; aus W. krystallisiert. Monoklin; die dick tafelförmigen Krystalle zeigen nur Basis, Säule u. Orthopinakoid; 1,578 : 1 : ?; ac = 68° 15′.

16. *Salzsaures Isobenzaldoxim*, $C_6H_5{-}CH{=}NOH.HCl$. Aus Ä. krystallisiert. Rhombisch; durch Vorwalten von 010 tafelförmiger Typus; 0,5612 : 1 : 0,404.

17. *Allozimmtsäure*, $C_9H_8O_2$. F. 68°; aus Lgn. krystallisiert. Monoklin, nach dem Orthopinakoid tafelförmig; 1,5972 : 1 : 1,0300; ac = 88° 38,5′. (ZKr. **18**. 599—610. 13/3. Berlin.) NIES.

J. W. Brühl und **H. Biltz**, *Notiz über Alkoholate*. Erhitzt man Alkohole mit Na in indifferenten Lösungsmitteln längere Zeit auf höhere Temperatur, z. B. in Toluol oder Xylol am mit Natronkalkrohr verschlossenen Rückflufskühler, so wird die berechnete Menge Na gelöst u. man kann dies zur Darst. alkoholfreier Alkoholate verwenden. (B. **24**. 649—50. 9/3. [25/2.] Heidelberg.) WAGNER.

Ch. Blarez, *Löslichkeit des Kaliumditartrats*. Die Löslichkeit in W., welche eine Funktion der Temperatur ϑ ist, läfst sich nach folgender Formel berechnen, in welcher Q die Menge Substanz bedeutet, welche in 100 g Lsg. vorhanden ist.

$$Q_\vartheta = 0{,}351 + 0{,}00151\,\vartheta + 0{,}00055\,\vartheta_2.$$

Für die Praxis kann man mit hinreichender Genauigkeit die vorstehende Formel ersetzen durch:

$$Q_\vartheta = 0{,}369 + 0{,}000569\,\vartheta_2.$$

Die Löslichkeit des Weinsteins wird durch Ggw. von Chlorkalium vermindert. Die Quantität des gel. Weinsteins ist eine Funktion von Temperatur u. Menge des Chlorkaliums. Die Funktion ist indes keine kontinuierliche. Fügt man nur sehr geringe Mengen von KCl hinzu, so kann man beobachten, dafs ein äquivalentes Gewicht Ditartrat unl. wird, so dafs man die Erscheinung durch folgende, sich auf 100 Teile beziehende Formel ausdrücken kann:

$$Q_\vartheta = (0{,}369 + 0{,}000569\,\vartheta_2) - \text{Chlorkalium}.$$

Die Grenze für die Giltigkeit dieser Formel wird ungefähr erreicht, wenn Gleichheit zwischen den Gewichten des gelösten Weinsteins und des Chlorkaliums eintritt. Ist aber die Menge des letzteren höher als die des Weinsteins, welche reines W. bei derselben Temperatur l. kann, so kann das Löslichkeitsgesetz durch eine Formel dargestellt werden, welche eine direkte Funktion der Temperatur ist, und im umge-

kehrten Verhältnisse zur Quadratwurzel des Gewichtes Kalium steht, das in dem zugesetzten Chlorkalium enthalten ist.

$$Q_{\vartheta} = \frac{0,0489 + 0,000\,005\,216\,\vartheta^2}{\sqrt{k}}$$

Weinstein ist vollständig unl. bei gewöhnlicher Temperatur in einem Gemenge, das aus 100 Teilen A. von 90°, 900 Teilen W., 4 Teilen neutralem Kaliumsulfat, 2 Teilen Weinsäure besteht. Das Salz löst sich aber auf, wenn man das neutrale Sulfat ganz oder teilweise durch saures Sulfat ersetzt. Vf. wird diese Beobachtung zur Unters. gegipster Weine anwenden. (Cr. **112**. 434—35. [23/2.*].) SACHSSE.

Emil Fischer u. **Oskar Piloty**, *Reduktion der Zuckersäure.* Die Vff. haben **90**. 855 über die Reduktion des Zuckersäurelaktons durch Natriumamalgam berichtet und die erhaltene Aldehydsäure jetzt als Glykuronsäure erkannt. Da bei der Reduktion das Glukonsäurecarboxyl angegriffen wird, die Glykuronsäure also das Carboxyl am anderen Ende der Kette hat, nennen Vff. die Säure *Gulonsäure*, indem sie den Buchstaben *l* in *Glukonsäure* umstellen und das *k* weglassen. Entsprechend bilden sie für den zugehörigen Zucker das Wort *Gulose* aus *Glukose*. Die Beziehungen zwischen Glukose u. Gulose werden durch die Formeln deutlich:

Glykose $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CHO$,
Glukonsäure $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).COOH$,
Zuckersäure $COOH.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).COOH$,
Gulonsäure $COOH.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2OH$,
Gulose $CHO.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2OH$.

Für die Entstehung der Gulonsäure im Organismus beim Genuſs von Campher u. Chloral erhellt, daſs sie nicht direktes Oxydationsprod. des Traubenzuckers sein kann, weil dadurch Glukonsäure entsteht. Vielmehr muſs angenommen werden, daſs zunächst eine Verb. zwischen diesem u. Campher, bez. Chloral oder ihren Umwandlungsprodd. entsteht, welche die Aldehydgruppe des Traubenzuckers vor der Oxydation schützt. In solchen Verb., z. B. Campherglykuronsäure, kann aber keine Bindung wie in $C_8H_{14}\left\{\begin{array}{l}CH.CO.(CH_2O)_4.COOH\\ | \\ CO\end{array}\right.$, vorkommen, da derartige Verbb. als Ketone mit benachbarter sekundärer Alkoholgruppe FEHLING'sche Lsg. reduzieren müſsten. Vielmehr wird die Aldehydgruppe in ähnlicher Weise wie im Rohrzucker u. Milchzucker verändert sein.

Gulonsäure (vgl. Glykuronsäure H. I. 697), F. des Hydrazids 147—149°, ll. in h. W. u. h. A., scheidet sich beim Erkalten langsam u. unvollständig ab. d-Gulose aus dem Gulonsäurelakton mit Natriumamalgam ist, wenn überhaupt, nur schwer vergärbar, HNO_3 oxydiert zu Zuckersäure.

Die d-Gulose ist der erste Vertreter einer neuen Reihe von Hexosen, die durch Reduktion zweibasischer Säuren: Monozuckersäure, Schleimsäure, Isozuckersäure entstehen müssen.

Die *Oxyglukonsäure* BOUTROUX's ist von der d-Gulonsäure verschieden, aber vielleicht ihr isomer. (B. **24**. 521—28. 9/3. [23/2.] Würzburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Emil Fischer u. **Rudolf Stahel**, *Zur Kenntnis der Xylose.* Das Prod. aus Xylose u. Cyanwasserstoff hat sich als optischer Antipode des d-Gulonsäurelaktons erwiesen und ist als *l-Gulonsäurelakton* zu bezeichnen, durch Reduktion erhält man die *l-Gulose*, durch Oxydation l-Zuckersäure. Reduziert man l-Gulose weiter, so erhält man eine Verb., welche wahrscheinlich l. Sorbit ist, bekanntlich entspricht dem Traubenzucker u. der gewöhnl. Zuckersäure als Alkohol der gewöhnl. Sorbit. Xylose

enthält also wie Arabinose eine normale Kohlenstoffkette, ihr Verhältnis ist dasselbe wie das von Glukonsäure u. Gulonsäure, wie folgende Formeln ausdrücken:

$$CHO.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2(OH),$$
$$CH_2OH.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CHO.$$

Beide müfsten eigentlich denselben zweiwertigen A. liefern, das ist nicht der Fall, Arabit u. Xylit sind verschieden. Demnach müssen auch die zweibasischen, als Trihydroxyglutarsäuren bezeichneten Säuren aus Arabinose u. Xylose verschieden sein. Dies Resultat steht aber nicht im Widerspruch mit der Theorie, da verschiedene Systeme mit drei asymmetrischen C-Atomen bestehen u. durch Zufügung eines vierten identisch werden, wenn das neue Molekül wie bei den zweibasischen Säuren u. Alkoholen symmetrisch ist.

l-Gulonsäurelakton stimmt mit der d-Verb. in F., Krystallform u. bis auf den Sinn auch in der Brechung $[\alpha]_D$ 55,3 u. 55,4 überein, Ba-Salz, $C_6H_{11}O_7BaOH$, sll. in W., Ca-Salz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 3^1/_2H_2O$, Nädelchen, Phenylhydrazid, $C_6H_{11}O_6.N_2H_2C_6H_5$, F. 147—149°, ll. in W.; *l-Gulose* ist nicht krystallisiert erhalten, ihr Phenylhydrazon, $C_6H_{12}O_5.N_2HC_6H_5$, Nädelchen aus sd. A., F. 143°, sll. in h. W., weniger in k. W. u. A., Osazon, $C_6H_{10}O_4(N_2H.C_6H_5)_2$, F. 156°, l. in h. W., ll. in A. Der *Xylit*, das Reduktionsprod. der Xylose, krystallisiert nicht, vereinigt sich mit Benzaldehyd und dreht auch auf Boraxzusatz nicht. (B. **24**. 528—39. 9/3. [23/2.] Würzburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Emil Fischer, *Über die d- u. i-Mannozuckersäure.* Durch Oxydation von Arabinosecarbonsäure erhielt KILIANI (**87**. 1456) eine isomere Zuckersäure, die er Metazuckersäure nannte, die Vf. aber, wegen der Beziehungen von Arabinosecarbonsäure u. Mannose lieber *l-Mannozuckersäure* nennen will. Ihr entsprechen d- u. i-Mannozuckersäure. Erstere liefs Vf. durch F. WIRTHLE aus d-Mannose oder d-Mannonsäure, letztere durch W. STANLEY SMITH durch Mischung der aktiven Säuren und durch Oxydation von i-Mannonsäure darstellen.

d-Mannozuckersäure unterscheidet sich, abgesehen von der entgegengesetzten Drehung. $[\alpha]_D$ + 201,8, von der l-Säure durch geringere Löslichkeit in kaltem W., $C_6H_8O_8Ca$, krystall. Pulver, $C_6H_8O_8Sr$, krystall. Pulver, $C_6H_8O_8Ba$, mkr. Tafeln; $C_6H_8O_8Cd$, mkr. Tafeln, die Kaliumsalze der Mannozuckersäuren sind ll. in W., also hierin von dem zuckersauren K unterschieden. Mit NH_3 bildet d-Mannozuckersäure ein Diamid, $C_6H_{12}N_2O_6$, rhomboedrische Kryställchen, mit Phenylhydrazin das Monohydrazid, $C_{12}H_{14}O_6N_2$, Nadeln aus h. W., F. 190—191° unter Zers., u. das Doppelhydrazid, $C_6H_8O_6(N_2H_2C_6H_5)_2$, Plättchen, F. 212° u. Zers., kl. in sd. W.

i-Mannozuckersäure, $C_6H_8O_8$, Prismen aus h. W., F. 190° u. Zers., sll. in W., wl. in A., das Diamid schm. bei 183—185° u. Zers., das in h. W. zll. Monohydrazid bei 190—195° u. Zers., das kl. Dihydrazid bei 220—225° u. Zers. (B. **24**. 539—46. 9/3. [23/2.] Würzburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

De Forcrand, *Alkalische Derivate des Erythrits.* Durch Einw. von Erythrit auf Natriummethylalkoholat entsteht nach früheren Angaben des Vf. (**90**. I. 956) Natriumerythrat, $C_8H_9NaO_8$, indem der mehratomige A. den einatomigen gerade so austreibt, wie eine starke Säure eine schwache in einem Salze austreibt. Man weifs andererseits, dafs W. mit den Alkalimetallen Verbb. giebt, welche vollständig den Alkoholaten der einatomigen A. vergleichbar sind u. bei ihrer Bildung auch dieselbe Wärme entwickeln:

$$H_2O_2 \text{ flüssig} + Na \text{ fest} = H \text{ Gas} + HNaO_2 \text{ fest} + 33{,}30$$
$$C_2H_4O_2 \text{ flüssig} + Na \text{ fest} = H \text{ Gas} + C_2H_3NaO_2 \text{ fest} + 33{,}19.$$

Wenn also der Erythrit die Alkohole aus den Alkoholaten austreibt, so mufs die-

Rk. auch mit den Hydraten eintreten, und man mufs alkal. Erythrate durch Einw. von Erythrit auf wss. Lsgg. von Natron oder Kali darstellen können. Vf. mischte daher konz. Lsgg. von Erythrit und Natron in ungefähr äquivalenten Verhältnissen und stellte die Mischung über Phosphorsäureanhydrid. Nach einigen Tagen bilden sich Krystalle, welche man auf Thonplatten von der Mutterlauge befreit, u. welche die Zus. $C_8H_{10}O_8$.NaO.3HO oder $C_8H_9NaO_8$.4HO haben. Dieselben sind an feuchter Luft zerfliefslich u. lassen sich bei 100° nicht entwässern. Bei 110—115° im trockenen H-Strome verlieren sie aber W. u. verwandeln sich in $C_8H_{10}O_8$.NaO oder $C_8H_9NaO_8$.HO. Durch stärkeres Erhitzen auf 135° erhält man endlich $C_8H_9NaO_8$, identisch mit der Verb., welche andererseits durch Wärme aus dem Methylderivat, $C_8H_9NaO_8$.$C_2H_4O_2$, entsteht. Ähnliche Verbb., $C_8H_9KO_8$.HO u. $C_8H_9KO_8$, entstehen auch mit Kali. (Cr. **112**. 484—87. [2/3.*].) Sachsse.

A. Berg, *Die normalen Butylamine.* Zur Darst. benutzte Vf. die Methode von Hofmann, indem er auf normales Butylchlorid Ammoniak in wss.-alkol. Lsg. bei 120° einwirken liefs. Der Inhalt des Gefäfses wird dann filtriert, um etwas H_4NCl abzuscheiden, mit etwas HCl angesäuert u. destilliert. Der Rückstand scheidet bei starker Konz. das Chlorhydrat der sekundären Base ab, welches leicht durch Umkrystallisieren zu reinigen ist. Die Mutterlaugen werden mit etwas Soda versetzt, welche eine Schicht abscheidet, die aus der sekundären mit etwas tertiärer Base besteht. Nach Trennung dieser Schicht wird destilliert, wobei man die primäre Base fast rein erhält. Es bilden sich ungefähr vier Teile der primären, sieben Teile der sekundären u. ein Teil der tertiären Base. Um die primäre Base rein zu erhalten, wird deren verd. wss. Lsg. mit Äthyloxalat behandelt, wobei normales Dibutyloxamid entsteht. Dasselbe ist in sd. W. swl., ll. aber in h. A., aus welchem es sich beim Erkalten in seidenglänzenden Nadeln abscheidet. Konz. man die Mutterlaugen, aus welchen sich dieses Oxamid abgeschieden hat, sehr stark, so erhält man Krystalle von Butylaminbutyloxamat, die mit $CaCl_2$ in wss. Lsg. einen weifsen krystallinischen Nd. von Calciumbutyloxamat geben. Die letzten Mutterlaugen von der Behandlung mit Oxaläther geben endlich neutrales Butylaminoxalat. In ähnlicher Weise wie auf das normale Butylamin wirkt Äthyloxalat auf Amylamin (**90**. II. 944) und auf Isobutylamin. Bei der letzteren Base krystallisiert das neutrale Oxalat zuerst. Die Ggw. von Isobutylaminisobutyloxamat ist leicht nachzuweisen, wenn man die Fl. mit $CaCl_2$ behandelt. Es bildet sich ein aus Calciumoxalat und Calciumisobutyloxamat bestehender Nd., der durch sd. W. getrennt werden kann.

Von dem Dibutylamin hat Vf. folgende Salze dargestellt: das Chlorhydrat, in W. ll. Das Chloraurat bildet goldgelbe Nadeln, wl. in k. W. Trocken schm. das Salz bei 160° zu einem rötlichen Öl, in W. schm. es unter 100°. Das Chlorostannat ist sl. und setzt sich aus der sd. konz. Lsg. in Form eines farblosen Öles ab, welches beim Erkalten erstarrt. Bei langsamem Verdampfen krystallisiert das Salz in langen Nadeln. Das saure Oxalat ähnelt dem Chlorhydrat, es ist viel löslicher als das entsprechende Diisobutylaminsalz. (Cr. **112**. 437—39. [23/2.*].) Sachsse.

A. Menozzi u. **G. Appiani**, *Derivate der Glutaminsäure.* Bei Verss., das Glutamin aus Glutaminsäure darzustellen, erhielt Vf. nicht dieses, sondern das Glutimid (**76**. 211). In der Absicht, von diesem Glutimid aus zu dem Glutamin zu gelangen, haben Vff. das erstere dargestellt, wobei sie von der aus Caseïn nach den Vorschriften von Hlasiwetz und Habermann dargestellten Glutaminsäure ausgingen. Ein Teil dieser Säure brauchte zur Lsg. 100 Teile W. von gewöhnlicher Temperatur, der F. war 200° (nicht korr.). Das Drehungsvermögen der Säure wurde bestimmt in wss. 2 u. 4% Lsg., I u. II (den Widerspruch zwischen der eben gemachten Löslichkeitsangabe u. diese Angaben beseitigen Vff. durch die Mitteilung, dafs sich solche höher konz. Lsgg. bei gewöhnlicher Temp. einige Zeit halten können), in einer wss. Lsg.,

welche 4°/₀ des Chlorhydrats enthielt, woraus sich die Drehung für das Chlorhydrat III und für die Säure, als Chlorhydrat, IV, berechnet, in einer Lsg. des Kalksalzes V, woraus sich endlich die Drehung für die Säure, als Kalksalz, VI, berechnet.

I	II	III	IV	V	VI
+ 12,5	+ 12,5	+ 22,0	+ 27,5	— 3,6	— 4,6

Vff. vergleichen damit die entsprechenden Angaben SCHEIBLER's für Glutaminsäure aus Melasse u. finden nahe Übereinstimmung.

Zur Darst. des Glutimids wurden beide von HABERMANN beschriebene Methoden, Erwärmung des glutaminsauren Ammoniums auf 185—190° u. Erwärmung der Äthylglutaminsäure mit alkoh. Ammoniak auf 140—145°, benutzt. HABERMANN hat zwei Ammoniumsalze, ein zwei- und ein einbasisches, beschrieben, Vff. konnten nur das einbasische erhalten. Andererseits erhielten dieselben durch Erhitzen dieses Ammoniaksalzes auf 190° neben dem Glutimid auch eine Pyroglutaminsäure. Die Äthylglutaminsäure nach HABERMANN's Vorschrift dargestellt, zeigt die von diesem angegebenen Eigenschaften u. läfst sich durch alkoh. Ammoniak in Glutimid umwandeln. Letzteres zeigt gleichfalls, auf einem oder dem anderen Wege erhalten, die von HABERMANN angegebenen Eigenschaften. Sein F. liegt bei 213—214°, es ist optisch inaktiv und soll daher zum Unterschiede von den später zu beschreibenden Isomeren **inaktives Glutimid** genannt werden. Zus. $C_5H_8N_2O_2$, mit Säuren und Alkalien giebt die Substanz Ammoniak u. Glutaminsäure. Sie krystallisiert nach den Bestimmungen von ARTINI im monoklinen Systeme. Das **aktive Glutimid** erhält man, wenn man auf die Äthylglutaminsäure alkoh. Ammoniak bei gewöhnlicher Temp. einwirken läfst. Dasselbe hat die Zus. der inaktiven Verb., krystallisiert aber mit 1 Mol. H_2O, während jene wasserfrei ist. Dieses Krystallwasser läfst sich über konz. Schwefelsäure oder bei 100° austreiben u. wird beim Liegen an der Luft wieder aufgenommen. Die trockene Substanz schm. bei 165°, die wss. Lsg. hat neutrale Rk., nimmt aber nach längerem Kochen infolge teilweiser Zers. saure Rk. an. Mit MgO gekocht, verändert sich das aktive Glutimid nicht, mit Alkalien u. alkal. Erden entwickelt sich beim Erwärmen Ammoniak, u. es entstehen Salze der gewöhnlichen Glutaminsäure. Mit HCl entsteht schon in der Kälte Chlorammonium und das Chlorhydrat der Glutaminsäure. Die Substanz ist in W. ll., die wss. Lsg. ist linksdrehend $[\alpha]_D = -40°$. Nach ARTINI's Bestimmungen krystallisiert das aktive Glutimid in dem trimetrischen System.

Die Umwandlung des aktiven Glutimids in das inaktive Glutimid von HABERMANN gelingt durch Erwärmen mit alkoh. Ammoniak. Diese Umwandlung beginnt schon bei 100°, schneller bei 140—150°. Behandelt man aber das inaktive Glutimid mit konz. HCl, so erhält man Chlorammonium und das Chlorhydrat der Glutaminsäure, welches indes keine einheitliche Substanz darstellt. Die Lsg. ist inaktiv, aber die Krystalle, welche sich daraus abscheiden, sind teils rechts-, teils linksdrehend. Offenbar handelt es sich hierbei um zwei Glutaminsäuren mit entgegengesetzten Zeichen, deren Krystallformen dem trimetrischen Systeme mit unsymmetrischer Hemiëdrie angehören. Kocht man das inaktive Glutimid mit Barytwasser u. fällt dann den Baryt genau mit Schwefelsäure aus, so scheidet sich beim Konz. ein krystallinisches Prod. ab, welches das Aussehen, die Zus. u. den eigentümlichen Geschmack der gewöhnlichen Glutaminsäure hat, aber löslicher als diese u. optisch inaktiv ist. Nach dem Verhalten gegen polarisiertes Licht und nach der Löslichkeit entspricht die Substanz der von SCHULZE beschriebenen inaktiven Glutaminsäure, welche derselbe durch Erhitzen der gewöhnlichen Glutaminsäure mit Barytwasser auf 160° oder durch Erhitzen von Eiweifssubstanzen mit Baryt auf 170° erhalten hat. (RAL. **7**. 33—40. [4/1.*].) SACHSSE.

F. Stanley, Kipping u. **W. H. Perkin jun.**, *Die Einwirkung von Reduktions-*

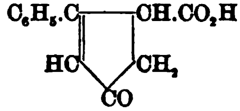
mitteln auf αα'-Diacetylpentan. Synthese des Dimethyldihydroxyheptamethylens. Bei Reduktion von αα'-Diacetylpentan, $CO.CH_3.[CH_2]_5.CO.CH_3$, durch Natrium in wasserhaltiger, ätherische Lsg., entsteht eine farblose Flüssigkeit der Zus. $C_9H_{18}O_2$. Der Körper mufs als *Dimethyldihydroxyheptamethylen*, $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2.C(OH).CH_3\\ CH_2.CH_2.C(OH).CH_3\end{matrix}$, angesehen werden, da die Annahme, dafs er die zweite mögliche Konstitution, $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2.CO.CH_3\\ CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3\end{matrix}$, besitzt, also ein Ketonalkohol mit offener Kette ist, durch folgende Umstände ausgeschlossen erscheint. Der Körper giebt weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin Verbb.; er giebt mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat der Formel $C_{13}H_{22}O_4$, er wird durch Phosphorpentabromid in ein Dibromid der Zus. $C_9H_{16}Br_2$ verwandelt, er wird durch Reduktionsmittel wie Zink u. HCl, Natriumamalgam, Natrium u. A. nicht angegriffen, u. er wird durch HJ in einen KW-stoff der Zus. C_9H_{18} verwandelt.

Das *Dimethyldihydroxyheptamethylen* ist eine dicke, farblose Fl. vom K_{180}. 201°; wl. in k. Wasser, mit A., Ä. etc. vollkommen mischbar. Das Natriumderivat, $C_9H_{17}O_2Na + H_2O$, ist eine farblose, halbkrystallinische, sehr zerfliefsliche Verb. Das *Dimethyldibromheptamethylen*, $C_9H_{16}Br_2$, welches durch Einw. von PBr_5 auf den erstgenannten Körper entsteht, ist ein dickes, farbloses Öl. Erhitzt man den Körper $C_9H_{18}O_2$ mit HJ, so bildet sich das *Dimethylhydroxyjodheptamethylen*, $C_9H_{17}OJ$, eine farblose, angenehm riechende Fl. Durch Kochen der Dihydroxyverb. mit Essigsäureanhydrid entsteht *Dimethylheptamethylendiacetat*, eine Fl. vom K_{65}. 199—202°. Das *Dimethylheptamethylen*, C_9H_{18}, ist ein farbloses, leichtflüssiges Öl, hat K. 153—154° u. riecht nach Petroleum.

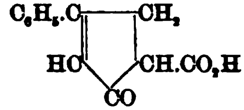
In der Diskussion lenken ARMSTRONG und COLLIE die Aufmerksamkeit auf die Möglichkeit, dafs sich durch Reduktion des Diacetylpentans eine Hexamethylenverb. bilden könne; KIPPING hält die Entstehung einer solchen für unwahrscheinlich. (LChS. [19/2.*]; ChN. **63**. 122—23. 13/3.) BODLÄNDER.

Arthur Colefax, *Phenuvinsäure; Beiträge zur Kenntnis von deren Konstitution und Beziehung zur Phenylmethylfurfurancarbonsäure von Paal.* Durch Einwirkung von Natriumacetessigäther auf Bromacetophenon hatte PAAL (B. **16**. 2865) eine als Phenylmethylfurfurancarbonsäure bezeichnete Säure, der er die Konstitution, $\begin{matrix}C_6H_5.C—O—C.CH_3\\ HC——C.CO_2H\end{matrix}$, zuschreibt, erhalten. Dem Vf. gelang es durch einen analogen Prozefs, Einw. der Natriumverb. des Benzoylessigsäureäthyläthers auf Chloraceton, die mit der PAAL'schen Säure isomere Verb. darzustellen, welche SCHLÖSSER (**88**. 1177) durch Kondensation von Benzoylessigsäureäthyläther mit bernsteinsaurem Natrium erhalten u. als Phenuvinsäure bezeichnet hatte. Die Identität der neu dargestellten, mit der SCHLÖSSER'schen Säure, wurde durch die Eigenschaften dieser selbst, F. 144 bis 145°, wie ihres Calciumsalzes bewiesen. Die Säure von PAAL u. die damit isomere SCHLÖSSER'sche, von FITTIG als Phenuvinsäure bezeichnete Säure, gehen durch Abspaltung von CO_2 in dasselbe neutrale Prod., F. 38,5—39°, über, welches PAAL als Phenylmethylfurfuran bezeichnet.

I



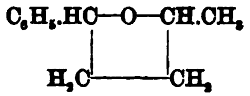
II



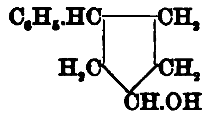
Durch diese Versuche wurde keine Entscheidung gegeben, ob die Auffassung FITTIG's über die Konstitution der SCHLÖSSER'schen, I, u. der PAAL'schen, II, Säure

richtig ist, oder die der letzteren von PAAL zugeschriebene. Die aus beiden Säuren erhaltene neutrale Verbindung giebt ein Tetrahydroderivat, welchem nach PAAL die Formel III, nach FITTIG die Formel IV zukommen müſste. Wenn die letztere

III



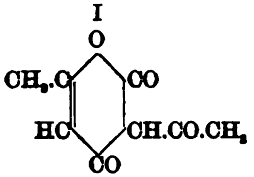
IV



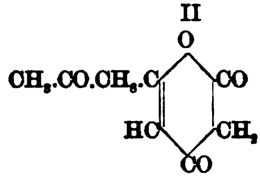
Annahme richtig ist, so muſs der Körper ein Alkohol sein, was der Angabe von PAAL widerstreitet, daſs er sich über Natrium unzersetzt destillieren lasse. Der Vf. fand aber, daſs dabei starke Entwickelung von Gas stattfindet, und daſs sich ein dunkelbrauner, fester Körper bildet. Derselbe reagierte nicht mit Benzoylchlorid unter Bildung eines Äthers der Tetrahydroverb., wohl aber schien sich ein solcher bei Einw. von Benzoylchlorid auf die Tetrahydroverb. selbst zu bilden; doch konnte ein reines Prod. nicht isoliert werden. Wiewohl die beiden letzten Rkk. zu Gunsten der FITTIG'schen Auffassung sprechen, läſst der Vf. es doch unentschieden, ob derselben der Vorzug zu geben sei. (JCh. **59.** 190—98. Straſsburg. Laborat. von FITTIG.) BODLÄNDER.

J. Norman Collie, *Über die Konstitution der Dehydracetsäure.* Indem der Vf. sich den von FEIST gegen die früher vorgeschlagenen Konstitutionsformeln der Dehydracetsäure erhobenen Einwänden (**90.** II. 47) anschlieſst, bestreitet er die Giltigkeit der von FEIST aufgestellten „wahren Konstitutionsformel", I, weil dieselbe die Bildung eines Dichlorides, in welchem das Chlor zwei Hydroxylgruppen ersetzt, und die Entstehung von Orcinol u. von einem saure Eigenschaften besitzenden Methyläther nicht genügend erklärt.

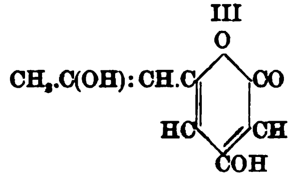
I

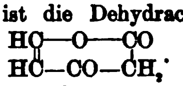


II



III

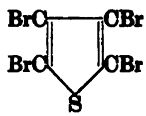


Der Vf. glaubt, daſs der Dehydracetsäure die Konstitution II u. die tautomere Formel III zukomme und erklärt mit Hilfe dieser Formeln eine groſse Anzahl von Rkk. der Dehydracetsäure, sowie die Entstehungsarten derselben. Nach des Vfs. Auffassung ist die Dehydracetsäure kein Derivat des Pyrons, sondern eins des α-Oxypyrons, . Zu den Oxypyronverbb. gehört ferner die Mekonsäure, die Komensäure, die Pyromekonsäure und die Kumalinsäure, während die Chelidonsäure eine Pyronverb. ist. Dem Pyron u. dem Oxypyron entsprechen die um eine Carbonylgruppe ärmeren Furfuran und Oxyfurfuran. Furfuranverbb. sind Methronsäure u. Uvinsäure, Oxyfurfuranverbb. die Akonsäure u. die Ketolaktonsäure von YOUNG. Die Dehydrodiacetyllävulinsäure von MAGNANINI ist wahrscheinlich die nächst höhere Homologe der Dehydracetsäure. Diese selbst ist als δ-Lakton der *Tetracetsäure*, $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_2.CO_2H$, aufzufassen. (JCh. **59.** 179—89. London. University College.) BODLÄNDER.

G. Ciamician u. A. Angeli, *Oxydationsprodukte der Bromthiophene.* Im vergangenen Jahre (**90.** II. 297) haben CIAMICIAN und ZANETTI gezeigt, daſs die Pyrrole durch Hydroxylamin die Oxime der entsprechenden γ-Diketone geben. Auf

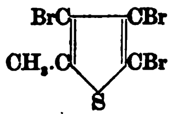
die Thiophene und ihre Derivate ist diese Rk. nicht anwendbar und Vff. haben daher gesucht, eine andere Rk. zu finden, um die Thiophene glatt in Verbb. mit offener Kette, aber derselben Zahl von C-Atomen umzuwandeln. Zu diesem Zwecke wurde die Methode angewandt, welche CIAMICIAN und SILBER (87. 1159. 1160) zu ihren Studien über die Konstitution der Pyrrolderivate anwandten. Nach den Verss. wurden Tetrabromthiophen (I), Tribrom-α-methylthiophen (II) u. Tribrom-β-methylthiophen (III) durch konz. Salpetersäure in Dibrommaleïnsäure, wahrscheinlich Dibromacetylakrylsäure u. Monobromcitrakonsäure verwandelt.

I



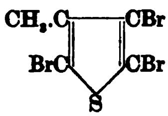
giebt COOH—CBr=CBr—COOH
Dibrommaleïnsäure.

II



giebt CH_3.CO—CBr=CBr—COOH
Dibromacetylakrylsäure.

III



giebt COOH—C(CH_3)=CBr—COOH
Bromcitrakonsäure.

Die Prodd. der Oxydation der Bromthiophene stehen in enger Beziehung zu der Substanz, aus welcher die ursprünglichen Verbb. erhalten werden können. Die drei erwähnten bromierten Säuren können als Derivate der Bernsteinsäure, Lävulinsäure u. Methylbernsteinsäure (oder Brenzweinsäure) angesehen werden, aus welchen durch Einw. von Phosphorsulfid Thiophen und die beiden Thiotolene dargestellt werden. Die Oxydation der bromierten Derivate des Thiophens mit Salpetersäure kann ferner gewissermaßen als eine Umkehrung des Prozesses angesehen werden, durch welchen diese Körper entstehen. Wenn es möglich ist, die untersuchten Rkk. quantitativ zu verfolgen, so wird man aus der Menge der erhaltenen Prodd. einen Schluß machen können auf die Beständigkeit des Thiophenkerns in seinen Derivaten. In dieser Beziehung hat sich bereits die größere Beständigkeit des Thiophens im Verhältnis zu den beiden Thiotolenen bemerkbar gemacht, ein Resultat, welches mit Beobachtungen in der Pyrrolreihe übereinstimmt. (RAL. 7. 22—23. [4/1.*].) SACHSSE.

A. Villiers, *Umwandlung der Stärke in Dextrin durch das Buttersäureferment.* Durch Erhitzen sterilisierter Stärkekleister wird mit einigen ccm einer Kultur von Bacillus amylobacter geimpft. Die Verflüssigung beginnt sehr bald, man läßt die Fermentation gehen, bis mit Jod weder blaue, noch violette Färbung beobachtet wird. Der Bacillus bildet zuerst geradlinige, sehr bewegliche Stäbchen, gegen Ende der Fermentation wandelt er sich in Stäbchenformen um, die Kaulquappen ähnlich an ihrem Ende verdickt u. unbeweglich sind. Von diesem Augenblicke an werden die Prodd. der Gärung nicht mehr verändert. Während dieser Umwandlung der Stärke entwickeln sich wenig Gasblasen, die erhaltene Fl. ist schwach sauer u. riecht nach Buttersäure, enthält aber doch nur unbedeutende Mengen von solcher, ungefähr 0,3 Tle. auf 100 Stärke. Außer noch anderen Substanzen, welche sich in sehr geringer Menge bilden, sind die Hauptprodd. Dextrine, welche von Bacillus amylobacter nicht mehr angegriffen werden. Erstere werden durch A. gefällt, drehen

die Polarisationsebene nach rechts, +156° bis +207,5°, u. reduzieren etwas Kupferoxyd, um so weniger, je höher das Drehungsvermögen ist, u. umgekehrt. Jod färbt die stärker drehenden Dextrine rot, die weniger drehenden bleiben farblos. Die Umwandlung aller dieser Dextrine in Zucker durch W. u. Säuren erfolgt nur sehr langsam. (Cr. **112**. 435—37. [23/2.*].) SACHSSE.

Max Niggl, *Was ist Holzsubstanz?* Zu der kürzlich erschienenen Arbeit von IHL (**91**. I. 534) bemerkt Vf., dafs IHL die vorhandene Litteratur zum gröfsten Teile unbekannt geblieben zu sein scheine, sonst wäre es nicht möglich, dafs IHL Holzstoffreaktionen beschreibt, die geraume Zeit früher schon bekannt u. beschrieben worden sind. Auch früheren Arbeiten desselben Vfs. kann dieser Vorwurf nicht erspart bleiben, wie NIGGL durch Citate nachweist. Derselbe vermifst ferner Angaben über mikroskopische Befunde, da es doch wohl nicht angehen dürfte, aus den Farbenerscheinungen allein, welche bei Behandlung verschiedener Holzstücke mit gewissen Körpern erhalten werden, Holzstoffreaktionen abzuleiten u. aufzustellen. (ChZ. **15**. 298. 4/3.) SACHSSE.

Fr. Emich, *Notizen über das Guanidin. Guanidinpikrat* ist ein gelber, wl. Nd. u. kann zur Erkennung u. Bestimmung der Base dienen. In 0,1%iger Guanidinlsg. fällt es fast augenblicklich, die Krystalle sind besonders nach dem Umkrystallisieren aus h. W. charakteristisch. — Überschüssiges NaOBr macht aus Guanidin nur $^2/_3$ des N frei, wahrscheinlich entsteht zugleich nach $H_2N.C(:NH).NH_2 + 3O = N_2 + 2H_2O + CONH$ Cyansäure. Guanidin konnte nicht zur Fäulnis gebracht werden, es wirkt schwach antiseptisch. (ChZ. **15**. 183. 11/2. [22/1.*] Wiener Akad.) WAGNER.

Fr. Emich, *Über Biguanide.* Biguanide geben mit $Ba(OH)_2$ gekocht nach z. B. $C_6H_5NH.C(:NH).NH.C(:NH).NH_2 + H_2O = C_6H_5NH.C(:NH).NH_2 + NH_2.CO.NH_2$ Guanidine u. Harnstoffe. Die HERTH'sche Rk. zur Erzeugung von Biguanidin aus Ammoniaken u. Dicyandiamid ist auch mit sekundären Basen durchführbar. Hierbei entstehen Biguanide der Formel $R_2N.C(:NH).NH.C(:NH).NH_2$, bei analogem Reaktionsverlauf haben also die aus primären Basen sich bildenden Verbb. die Formel $RHN.C(:NH).NH.C(:NH).NH_2$. (ChZ. **15**. 183. 11/2. [22/1.*] Wiener Akad.) WGR.

Eug. Bamberger, *Über Piperylbiguanid.* Vorläufig teilt Vf. mit, dafs Dicyandiamid bei Zimmertemperatur mit Piperidin sich zu $H_2N.C(:NH).NH.C(:NH).N:C_5H_{10}$ verbindet. (Vgl. EMICH, vorst. Ref.) (B. **24**. 605. 9/3. [23/2.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

Guido Pellizzari, *Anilguanidin.* Diese Verbb. läfst sich nach zwei Rkk. erhalten, entweder durch Einw. von Phenylhydrazin auf Cyanamid (I) oder durch Einwirkung desselben auf Guanidin (II):

$$\text{I. } CN.NH_2 + NH_2.NH.C_6H_5 = NH{=}C{<}^{NH.NHC_6H_5}_{NH_2}$$

$$\text{II. } NH{=}C{<}^{NH_2}_{NH_2} + NH_2.NHC_6H_5 = NH_3 + NH{=}C{<}^{NH.NHC_6H_5}_{NH_2}.$$

Das erste Verfahren ist vorzuziehen, nach dem zweiten erhält man ein unreines u. gefärbtes Prod., dessen Reinigung die Ausbeute vermindert.

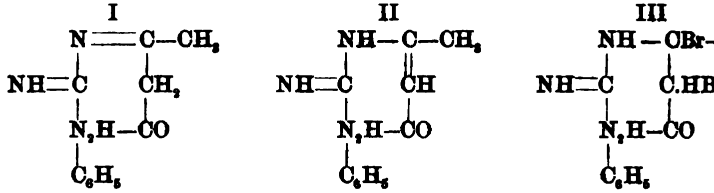
Das Chlorhydrat des Anilguanidins, $C_7H_{10}N_4HCl$, ist in h. A. u. W. ll., weniger in Chlorwasserstoffsäure, es schm. unter Zers. bei 226° u. reduziert ammoniakalische Silberlsg. Das Chloroplatinat, $(C_7H_{10}N_4.HCl)_2PtCl_4$, l. sich in h. W., reduziert aber allmählich das Platin. Das Carbonat, $(C_7H_{10}N_4)_2CO_3H_2.H_2O$, erhält man, wenn man die Lsg. des Chlorhydrates in wenig h. W. mit Sodalsg. versetzt, als weifse Krystallmasse, die aus A. umkrystallisiert wird. Das Salz färbt sich leicht rötlich. Beim Erwärmen des Carbonates entwickelt sich Ammoniak u. eine neue Base. Das Acetat $C_7H_{10}N_4.C_2H_4O_2$ entsteht durch Sättigen des Carbonates mit Essigsäure.

Durch Einw. von Acetessigsäureäther auf Anilguanidin entsteht die Verbindung $C_{11}H_{12}N_4O$ nach der Gleichung:

$$C_6H_{10}O_3 + C_7H_{10}N_4 = H_2O + C_2H_5.OH + C_{11}H_{12}N_4O.$$

Das Molekül der neuen Verb. enthält offenbar eine geschlossene Kette, u. zwar kann man die folgenden beiden Formeln I u. II dafür aufstellen:

I II III



Um zu ermitteln, welche der beiden Formeln die richtige ist, unters. Vf. die Rk. von Alkylderivaten des Acetessigsäureäthers auf das Anilguanidin, u. zwar des Äthyl- u. Diäthylacetessigsäureäthers, $CH_3—CO—CHC_2H_5—CO_2C_2H_5$ u. $CH_3—CO—C(C_2H_5)_2—CO_2.C_2H_5$. Nach der Formel I wären Mono- u. Diäthylderivate, nach der Formel II nur Monoäthylderivate zu erwarten. Der Vers. ergab, daſs nur der Äthylacetessigsäureäther auf Anilguanidin reagiert u. das Prod. $C_{12}H_{16}N_4O$ liefert, während der Diäthyläther ohne Einw. ist. Es ist daher die Formel II als richtig anzunehmen. Läſst man Brom auf die Verb. II in essigsaurer Lsg. einwirken, so entsteht das Dibromderivat III in weiſsen Krystallen, die sich weder in W., noch in A. l. (RAL. **7.** 40—47. [4/1.*].) Sachsse.

C. Loring Jackson u. **W. H. Warren**, *Die Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Tribromdinitrobenzol und Tribromtrinitrobenzol.* Natriumalkoholate (u. Phenolnatrium) wirken nach vier verschiedenen Arten auf Tribromdi- und Tribromtrinitrobenzol ein. 1. Jedes Atom Brom wird durch das Radikal des Alkoholates ersetzt; dies war der Fall bei Einw. von Phenolnatrium auf Tribromtrinitrobenzol. 2. Nur 2 Atome Brom werden durch das Radikal des Alkoholates ersetzt, das dritte bleibt unersetzt. 3. 2 Atome Brom werden durch das Radikal des Alkoholates, das dritte wird durch Wasserstoff ersetzt. 4. Nur eine, zwei oder drei Nitrogruppen werden durch das Radikal des Alkoholates ersetzt, das Brom bleibt unverändert. Die Ursache, weshalb in jedem Falle die einzelnen Rkk. eintraten, konnte noch nicht sicher ermittelt werden.

Mit *Tribromdinitrobenzol* reagiert Natriumäthylat in der Kälte unter ausschlieſslicher Bildung von *Bromdinitroresorcindiäthyläther*, $C_6HBr(C_2H_5O)_2(NO_2)_2$, F. 184°, in der Wärme unter ausschlieſslicher Bildung von *Dinitroresorcindiäthyläther*, $C_6H_2(C_2H_5O)_2(NO_2)_2$, F. 133°, isomer mit dem von Aronheim dargestellten, bei 75° schm. Körper. Das Brom im Bromdinitroresorcindiäthyläther kann durch Erhitzen mit Natriumäthylat entfernt u. durch Wasserstoff unter Bildung des bei 133° schm. Körpers ersetzt werden. Bei Einw. von Natriummethylat auf Tribromdinitrobenzol entsteht sowohl in der Kälte wie in der Wärme ein Gemenge von *Bromdinitroresorcindimethyläther*, $C_6HBr(CH_3O)_2(NO_2)_2$, F. 237—238° (?), der selbst nicht rein dargestellt werden konnte, dessen Anilidoderivat, $C_6H(C_6H_5NH)(CH_3O)_2(NO_2)_2$, F. 196°, aber isoliert wurde, mit *Dinitroresorcindimethyläther*, $C_6H_2(CH_3O)_2(NO_2)_2$, F. 167°, isomer mit der von Honig dargestellten Substanz von F. 67°. Das bromfreie Prod. krystallisiert mit einem Molekül A. in weiſsen Nadeln oder ohne A. in citronengelben, dicken Säulen, es kann aus dem Monobromderivat, F. 237—238°, durch Erhitzen mit Natriummethylat gewonnen werden. Bei Einw. von Phenolnatrium auf Tribromdinitrobenzol entsteht nur *Bromdinitroresorcindiphenyläther*, $C_6HBr(C_6H_5O)_2(NO_2)_2$, F. 165°.

Aus *Tribromtrinitrobenzol* und Natriumäthylat entsteht *Tribromnitroresorcindiäthyläther*, $C_6Br_3NO_2(OC_2H_5)_2$, F. 101°, u. daneben zuweilen *Tribromdinitrophenetol*, $C_6Br_3(NO_2)_2OC_2H_5$, F. 147°. Natriummethylat wirkt auf das Tribromtrinitrobenzol unter Bildung von *Tribromnitroresorcindimethyläther*, $C_6Br_3NO_2(CH_3O)_2$, F. 126°. Aus Phenolnatrium und Tribromtrinitrobenzol entsteht *Trinitrophloroglucintriphenyläther*, $C_6(NO_2)_3(C_6H_5O)_3$, F. 175°.

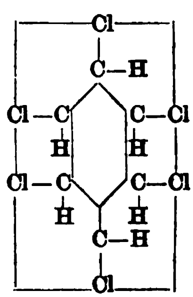
Natriumacetat u. Natriumpikrat wirken auf Tribromdinitrobenzol nicht ein u. es geht daraus hervor, daſs saure Radikale durch die an Nitrogruppen reichen Moleküle nicht aufgenommen werden können. Malonsäureester reagiert mit Tribromdinitrobenzol ebenfalls nicht. (AmCh. **18**. 164—93. Harvard College.) BODLÄNDER.

F. E. Matthews, *Die α- und β-Modifikationen des Benzolhexachlorids.* Die Darstellung des Benzolhexachlorids gelang sehr leicht in der Kälte, indem durch Natronlauge, die mit Benzol überschichtet war, ein Chlorstrom geleitet wurde. Das Bzl. ging dabei allmählich in das krystallinische Hexachlorid über, welches zu Boden sank. Die Trennung der beiden Modifikationen wurde durch Destillation im Dampfstrome ausgeführt, in welchem nur die α-Modifikation flüchtig ist. Dieselbe hat F. 157°; die kryoskopische Untersuchung bestätigte die Formel $C_6H_6Cl_6$. Der Körper ist farblos, unl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln. Durch Erhitzen der Substanz für sich oder mit alkoh. Kali wird HCl abgespalten u. es entsteht das *Trichlorbenzol* (1 : 2 : 4). Durch h. alkoh. Cyankalilsg. wird das α-Hexachlorid zers.

Das β-Hexachlorid ist noch beständiger als die α-Verb. und wird durch alkoh. Cyankalilsg. nicht angegriffen. Bei dreistündiger Erhitzung mit alkoh. Kali entsteht das nämliche Trichlorbenzol wie aus der α-Verb. In organischen Lösungsmitteln ist die β-Verb. weit weniger l. als die α-Verb. Das Molekulargewicht erwies sich nach der RAOULT'schen Methode ebenfalls entsprechend der Formel $C_6H_6Cl_6$. Die DD. betrug gemessen bei 295° 3,43, bei 330° 3,24 u. bei 370° 2,44. Es findet also Dissociation statt; die nach der Gleichung:

$$C_6H_6Cl_6 = C_6H_3Cl_3 + 3\,HCl$$

berechnete DD. des vollkommen dissociierten Prod. ist 2,52.



Die Überführung der einen Modifikation in die andere gelang nicht, ebensowenig die Synthese einer von beiden aus HCl und Trichlorbenzol. Die Annahme, daſs in der einen von beiden Modifikationen ein C-Atom mit 2H, ein anderes mit 2Cl verbunden sei, ist zu unwahrscheinlich, um zur Erklärung der Isomerie herangezogen zu werden. Der Verf. glaubt, daſs die α-Verb. die normale Struktur besitze, die β-Verbindung aber die beistehende Struktur, in der das Chlor als dreiwertiges Element funktioniere und einen zweiten aus sechs Atomen bestehenden Ring bilde. Die gröſsere Beständigkeit der β-Verb. spräche dafür, dieser diese Struktur beizulegen. (JCh. **59**. 165—72; Royal Indian Eng. Coll., Coopers Hills, Staines.) BODLÄNDER.

C. Friedel, *Über die Benzolhexachloride.* Die Isomerie der beiden Hexachloride des Benzols, $C_6H_6Cl_6$ (H. II. 31), erklärt Vf. durch Annahme der BAEYER'schen Vorstellungen (**88**. 713) über cis- u. cis-trans-Verbb. u. erörtert, daſs hiernach nur zwei Hexachloride, nämlich eines, welches vier, u. eines, welches sechs Chloratome auf einer Seite der Ringebene hat, sich bilden können. Die MEUNIER'sche Verb. hält er wegen der regelmäſsigeren Krystallform für die cis-Verb., sie krystallisiert in Oktaedern,

welche schwache Doppelbrechung zeigen. Vf. glaubt an das Vorliegen einer pseudoregulären, in Wirklichkeit aber hexagonalen Substanz. (BPar. [3.] **5**. 130—38. 5/2. [9/1.*].) Wagner.

Raoult Varet, *Bildung der Isopurpurate.* Erhitzt man Pikrinsäure mit einer wss. Lsg. von Cyankalium, so entsteht bekanntlich Kaliumisopurpurat. Vf. hat versucht, das Cyankalium bei dieser Rk. durch andere Cyanide (Zn, Cu, Hg, Ag) zu ersetzen. Das Resultat zeigte indes, daſs die Cyanide der drei letztgenannten Metalle auf Pikrinsäure oder deren Salze nicht wirken. Das Cyanzink reagiert, aber langsamer als das Cyankalium, u. giebt mit Ammoniumpikrat: Ammoniumisopurpurat, mit Pikrinsäure: ein Gemenge der Isopurpurate von Zink u. Ammonium. Die Prüfung der thermischen Erscheinungen zeigte, daſs die Pikrinsäure die Cyanwasserstoffsäure derjenigen Cyanide austreibt, welche im stande sind, Isopurpurate zu geben (Cyanide der Alkalien, alkal. Erden, Zink u. Kadmium). Das Gegenteil ist bei den Cyaniden von Cu, Hg u. Ag der Fall. (Cr. **112**. 339—41. [9/2.*].) Sachsse.

A. Rusanow, *Über Kondensationsprodukte aus Benzaldehyd u. Phenolen.* Entgegen den Angaben von Michael fand Vf., daſs sich Benzaldehyd mit Phenol und Thymol in Ggw. von etwas Schwefelsäure in der normalen von Baeyer und seinen Schülern bei Acetaldehyd und Phenol etc. beobachteten Weise verbindet. Die Kondensation findet zwischen 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Phenol nach der Gleichung:

$$R_1CHO + 2C_nH_mOH = R_1CH(C_nH_{m-1}OH)_2 + H_2O$$

statt. Die Rk. ist sonach eine allgemeine, u. ist es gleichgiltig, ob der Aldehyd der Fettreihe oder der aromatischen Reihe angehört; jedoch beziehen sich alle Angaben zunächst nur auf gesättigte Aldehyde ($C_nH_{2n}O$ u. $C_nH_{2n-8}O$). — Dargestellte Verbb.: 1. *p-Dioxytriphenylmethan*, $C_6H_5.CH(C_6H_4OH)_2$ (F. 160—161°, Nadeln, fast unl. in Lg., CS_2; ll. in h. Bzl., A., Eg., Chlf.; identisch mit dem von O. Fischer u. Döbner erhaltenen Körper). Darst.: Benzaldehyd (10 g) u. Phenol (17,8 g) werden zunächst mit 1—2 ccm Schwefelsäure (4 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. W.) tropfenweise, dann nach dem Erkalten mit 3—4 ccm derselben Schwefelsäure versetzt, die Mischung nach einigen Stunden in W. gegossen, der Nd. mit h. W. gewaschen, anhängendes Phenol und Benzaldehyd mit Wasserdampf abgeblasen, der Nd. mit Bzl. gewaschen, aus verd. Essigsäure umkrystallisiert, in A. gelöst u. durch W. gefällt. Das p-Dioxytriphenylmethan giebt durch Erwärmen mit Bromwasser, Lösen des Prod. in A. u. Versetzen mit Natronlauge eine blaue Lösung. Derivate desselben sind: a. *Diacetat*, $C_6H_5.CH(C_6H_4.O.C_2H_3O)_2$ (F. 110—111°, rhombische Täfelchen aus wss. Aceton), mittels Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat; b. *Dibenzoat*, $C_6H_5.CH(C_6H_4.O.C_7H_5O)_2$ (F. 129 bis 130°, mikroskopisch rhombische Tafeln, wl. in A., ll. in Ä.), mittels Benzoylchlorid; c. Dinitrodioxytriphenylmethan, $C_{19}H_{12}(NO_2)_2(OH)_2$ (F. 133—134°, gelbe Nadeln aus A.), erhalten mittels Salpetersäure (D. 1,5) in Eg.-Lsg. — 2. *Phenyldithymolmethan*, $C_6H_5.CH(C_{10}H_{12}.OH)_2$ (F. 165,5—166,5°, Krystalle aus A., bez. Bzl., alkoholhaltig, bez. benzolhaltig), bildet sich aus Benzaldehyd, Thymol und Schwefelsäure. Das beim Umkrystallisieren aus A., bez. Bzl. erhaltene *Alkoholat*, $C_{27}H_{32}O_2 + C_2H_6O$ (Krystalle), bez. *Benzolat*, $2C_{27}H_{32}O_2 + C_6H_6$ (Tafeln), verlieren A., bez. Bzl. vollständig beim Trocknen. Das Phenyldithymolmethan giebt mit Bromwasser, A. und Kali ebenfalls blaue Lsg. Mit Essigsäureanhydrid (4 Tle.) u. Natriumacetat (1 Tl.) erhitzt (4—5 Stunden, Wasserbad), liefert es (2 Tle.) das *Diacetat* $C_6H_5.CH(C_{10}H_{12}.O.C_2H_3O)_2$ (F. 125—126°, Krystalle aus A., ll. in Chlf., Bzl.). (BPt. [N. S. I.] **33**. 461—68. 24/10. 89. Petersburg. Lab. v. F. Beilstein.) Wachter.

Leonard P. Kinnicutt u. George D. Moore, *Die Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat auf den Phenyldibrompropionsäureäthyläther.* Versetzt man eine Lsg. von Phenyldibrompropionsäureäthyläther in h. A. mit einer alkoh.

Lsg. von 1, 2 oder 3 Mol. Silbernitrat, so fällt sofort die einem Atom Br entsprechende Menge Silberbromid aus und in der Lsg. ist *Phenylmonobrommononitropropionsäureäthyläther*, $C_6H_5.CHNO_2.CHBr.CO_2.C_2H_5$, enthalten. Dasselbe ist eine hellgelbe Fl., die sich bei Destillation im Vakuum langsam unter Abspaltung von HBr zers., es entsteht Benzaldehyd u. ein bei 165—167° unter 20 mm Druck sdd. Öl, welches Stickstoff u. Brom enthält. Dasselbe geht bei der Oxydation in Benzaldehyd über, bei Behandlung mit Natronhydrat liefert es *Monobromzimmtsäure*, F. 131°, bei Erhitzung mit Silbernitrat werden kleine Mengen AgBr gefällt. Die Nitrogruppe mufs demnach die *β*-Stellung einnehmen. (AmCh. **13**. 204—5. Worcester. Polytechnic. Inst.) BODLÄNDER.

Frederick M. Perkin, *Einige Derivate des Piperonyls.* Bei Unterss. über die Konstitution des Berberins hatte W. H. PERKIN jun. (**90**. II. 558) den Körper $C_{10}H_9NO_3$ (F. 181—182°) gewonnen, der die Konstitution I oder II besitzen kann:

I $$CH_2{<}\substack{O\\O}{>}C_6H_3{<}\substack{NH.CO\\CH_2.CH_2}$$

II $$CH_2{<}\substack{O\\O}{>}C_6H_3{<}\substack{CO.NH\\CH_2.CH_2}\,.$$

Dafs ihm in Wirklichkeit die Formel II zukommt, geht daraus hervor, dafs ein Körper der Formel I durch Reduktion von Nitropiperonylakrylsäure durch Zink oder Zinn u. HCl entsteht, der mit dem aus Berberin erhaltenen nicht identisch, sondern isomer ist.

Nitropiperonylakrylsäure wurde sowohl durch Nitrierung von Piperonylakrylsäure als durch Erhitzung von Nitropiperonal mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat erhalten; deren Methyläther hat F. 152°, der Äthyläther F. 113—114°. Durch Eisenhydroxydul wird die Nitrosäure in *Amidopiperonylakrylsäure:*

$$CH_2{<}\substack{O\\O}{>}C_6H_3{<}\substack{CH\\NH}:CH.CO_2H,$$

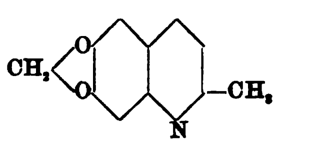
F. 205—207° umgewandelt. Bei Reduktion mit Zink oder Zinn u. HCl entsteht, wie oben angegeben, das *Äthylamidopiperonyl-ω-carbonsäureanhydrid* von Formel I, F. 235°, das dem aus Berberin erhaltenen Körper zwar ähnlich ist, aber nicht gleicht.

Durch Behandlung von Piperonylakrylsäure mit Brom wurde *Tetrabrompiperonylakrylsäure*, $CBr_2{<}\substack{O\\O}{>}C_6H_2.CHBr.CHBr.CO_2H$, F. 188°, erhalten, aus der bei der Behandlung mit alkoh. Kali zahlreiche Verbb. gebildet werden, von denen die folgenden isoliert wurden: *β-Tribrompiperonylakrylsäure*, $CBr_2{<}\substack{O\\O}{>}C_6H_3.CBr:CH.CO_2H$, F. 188°, *α-Tribrompiperonylakrylsäure*, $CBr_2{<}\substack{O\\O}{>}C_6H_3.CH:CBr.CO_2H$, F. 210°, *Tribrompiperonyläthylen*, $CBr_2{<}\substack{O\\O}{>}C_6H_3.C_2H_2Br$, F. 185,5°, und *Dibrompiperonyläthylen*, $CBr_2{<}\substack{O\\O}{>}C_6H_3.C_2H_3$, F. 85°.

Piperonal wird durch Behandlung mit Cyankalium in alkoh. Lsg. in das isomere *Piperonyloin*, $CH_2{<}\substack{O\\O}{>}C_6H_3.CH(OH).CO.C_6H_3{<}\substack{O\\O}{>}CH_2$, F. 120°, umgewandelt in analoger Weise, wie aus Benzaldehyd Benzoin hervorgeht. (LChS. [19/2.*]; JCh. **59**. 150—64; ChN. **63**. 123—24.) BODLÄNDER.

F. Haber, *Über einige Derivate des Piperonals.* Anschliefsend an die Synthese von Bidioxymethylenindigo (LIEBERMANN und HABER **90**. II. 102) hat Vf. einige Derivate des Piperonals dargestellt. Als *Piperonyl* bezeichnet er nach brieflichem Vorschlage von W. PERKIN jun. das Radikal $CH_2{<}\substack{O\\O}{>}C_6H_3$.

Dipiperonylacrylsäureketon, $(CH_2O_2{:}C_6H_3.CH{:}CH)_2CO$, aus Piperonal, Aceton und NaOH, gelbe Nadeln aus A., F. 185°, nl. in W. u. Lg., wl. in A., ll. in Chlf. und Aceton. *Dinitrodipiperonylakrylsäureketon*, $C_{19}H_{12}N_2O_9$, aus dem vorigen durch HNO_3 (D. 1,48), gelbe Nadeln aus Aceton, F. 218° u. Zers., wl. in A., zl. in Aceton u. Eg.; *Piperonylakrylsäuremethylketon*, $C_{11}O_3H_{10}$, aus Piperonal, überschüssigem Aceton und NaOH, gelbe Nadeln aus A., F. 107°, viel leichter l. in A. als das Diperonylakrylsäureketon, nl. in k. W. u. k. PAe., etwas in den h. Fll., ll. in A., Ä., Chlf., Aceton. Schm. man die Verb. unter zur Lsg. unzureichendem sd. W. u. filtriert, so scheiden sich aus dem Filtrat Krystalle ab, welche gleiche Zus. haben, aber F. 111°. Sie sind nach nochmaligem Umkrystallisieren silberweifs u. haben auch andere Auslöschungsschiefe (40°) als die Krystalle der Verb., F. 107° (33°). Die Isomerie ist geometrisch zu deuten, $\begin{matrix}CH_2O_2C_6H_3.C.H\\ \Vert\\ CH_3.CO.C.H\end{matrix}$ und $\begin{matrix}CH_2O_2.C_6H_3.C.H\\ \Vert\\ H.C.CO.CH_3\end{matrix}$. *Piperonylakrylsäuremethylketohydrazon*, $C_{17}H_{16}O_2N_2$, goldgelbe Krystalle aus A., F. etwa 158—160°; *Isopiperonylakrylsäuremethylketohydrazon*, $C_{17}H_{16}O_2N_2$, weifse Nädelchen, F. ca. 163°; *Piperonylakrylsäuremethylketoxim*, $C_{11}O_3H_{11}N$, gelb, F. 186°; Isoverb. $C_{11}O_3H_{11}N$, silberweifs, F. 183°. *o-Nitropiperonylakrylsäuremethylketon*, $C_{11}H_{10}O_5N$, F. 153°, durch HNO_3 (D. 1,48) in Eg. bei 40—52°, zwl. in A., ll. in Chlf., Aceton, Eg., nl. in Lg., dessen Hydrazon, $C_{17}H_{15}N_3O_4$, rote Nadeln aus A., F. 197°, zwl. in A. Durch Reduktion des Nitroketons erhält man direkt *Dioxymethylenchinaldin*,



Nadeln, F. 152°, zll. in organischen Lösungsmitteln bis auf Ä., Pikrat, F. 175°, $(C_{11}O_2NH_9)_2H_2PtCl_6$, $C_{11}H_9O_2N.H_2CrO_4$, gelbe Nadeln, die bei 210° lebhaft verpuffen. Bei Darst. des *o-Nitropiperonals* empfiehlt Vf. Eintragen von Piperonal in gekühlte HNO_3 (D. 1,48), über 6° bilden sich schwer entfernbare Nebenprodd.; *o-Nitropiperonalhydrazon*, $C_{14}H_{11}N_3O_4$, rote Nadeln aus A., W., Aceton, F. 212°; *o-Nitropiperonalaldoxim*, $C_8O_5N_2H_6$, gelbe Nadeln aus A., F. 203°; *o-Nitropiperonylsäurenitril*, $C_8H_4N_2O_4$, gelbe Nädelchen aus A., F. 138—139°; *o-Amidopiperonalaldoxim*, $C_8H_8N_2O_3$, gelbe Blätter, F. 175,5°; *o-Amidoacetylpiperonylsäurenitril*, $C_{10}H_8O_3N_2$, gelbe Nadeln aus Alkohol, F. 216°; *Diacetyl-o-amidopiperonalaldoxim*, $C_{12}H_{12}O_5N_2$, F. 188°. (B. **24**. 617—26. 9/3. [25/2.] Berlin. Org. Lab. d. techn. Hochsch.)

Wagner.

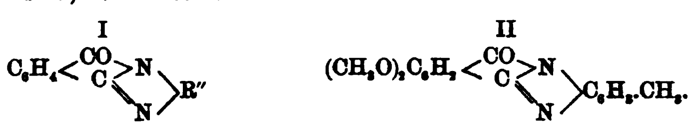
A. Bistrzycki, *Über die Einwirkung von o-Diaminen auf o-Aldehydobenzoësäuren* (vgl. **90**. I. 965). Verf. hat nun ermittelt, unter welchen Bedingungen sich Opiansäure gegen o-Diamine wie o-Phtalaldehydsäure verhält, d. h. Amidincarbonsäuren bildet und beschreibt die aus m-p-Toluylendiamin und m-Brom-m-p-tuluylendiamin erhaltenen Verbb.

Toluylenamidindimethoxybenzenyl-o-carbonsäure:

$$(CH_3O)_2C_6H_2(COOH).C{<}^{NH}_{N}{>}C_6H_3CH_3,$$

Nadeln aus Essigsäure, ll. in h. Eg., zll. in Chlf., swl. in A., ll. in Ä., Lg., $(C_{17}H_{15}N_2O_4)_2Ca$; *Bromtoluylenamidindimethoxybenzenyl-o-carbonsäure*, $C_{17}H_{15}N_2O_4Br$, Nadeln aus A., F. 240° u. Zers.

I II



Die Amidincarbonsäuren l. sich in sd. Acetanhydrid mit gelber Farbe, beim Erkalten oder nach Zusatz von W. fallen gelbe neutrale Körper, welche Verf. als

Alkylenphtalimidone (I), bezeichnet. Toluylendimethoxyphtalamidon (II), schwefelgelbe Nädelchen aus Bzl. oder A., F. 228°, ll. in h. A., h. Eg., h. Bzl., Chlf., Aceton, wl. in Ä., unl. in Lg. (B. **24**. 627—30. 9/3. [9/2.] Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochschule.) WAGNER.

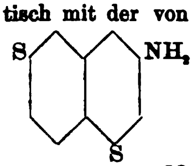
A. Bistrzycki u. **G. Cybulski**, *Über die Einwirkung von Säurechloriden auf o-Diamine.* Säureanhydride bilden aus o-Diaminen zweifach acylierte o-Diamine (**90**. II. 300). Benzoylchlorid wirkt nach HINSBERG u. UDRANSKY bei Gegenwart von Alkali analog, ebenso in Benzollsg., durch andere Säurechloride werden auch zum Teil Anhydrobasen erhalten.

Es bildet:

Benzoylchlorid mit o-Toluylendiamin	3/4 Dibenzoat u. 1/4 Monobenzoat, beide bekannt
Phenacetylchlorid mit o-Toluylendiamin	Diphenylacetyltoluylendiamin, $C_{23}H_{22}N_2O_2$, Nadeln aus A., F. 174—176°, und Phenylacetyltoluylendiamin, $C_{15}H_{16}N_2O$, Nadeln aus h. A., F. 194—195°, ll. in sd. Bzl. oder h. A., unl. in Lg.
Benzoylchlorid mit o-Naphtylendiamin	Dibenzoat (bekannt)
Benzolsulfochlorid mit o-Toluylendiamin	fast ausschliefslich Benzolsulfon-m-amido-p-toluidchlorhydrat
Acetylchlorid mit o-Toluylendiamin	Äthenyltoluylenamidin, bei Eiskühlung auch Diacetat des o-Toluylendiamins, beide bekannt.

(B. **24**. 631—34. 9/3. [9/2.] Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

Henry E. Armstrong u. **W. P. Wynne**, *Studien über die Konstitution der Triderivate des Naphtalins. Nr. 9. Andresen's β-Naphtylamindisulfosäure.* Bei Nitrierung von Naphtalin-1:3′-disulfosäure entsteht nach SCHULTZ (**90**. I. 395) α-Naphtylamin-ε-disulfosäure, u. daneben eine andere Säure, die auch von BERNTHSEN (**90**. II. 955) dargestellt worden ist. Die Vff. bereiteten die letztere Säure aus den Rückständen der Darst. von ε-Säure, die ihnen von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation überlassen worden waren, u. behandelten sie nach der Hydrazin- u. nach der SANDMEYER'schen Methode. Im ersteren Falle entstand *Naphtalin-1:3′-disulfosäure*, welche durch ihr Chlorid, F. 127°, u. das 1:3′-Dichlornaphtalin, F. 48°, identifiziert wurde. Bei Behandlung nach der SANDMEYER'schen Methode ging die Säure in eine *Chlornaphtalindisulfosäure* über, deren Chlorid, $C_{10}H_5Cl(SO_2Cl)_2$, aus Bzl. in radialstrahligen Aggregaten flacher Nadeln vom F. 174° krystallisierte u. durch PCl_5 in 1:3:3′-Trichlornaphtalin, F. 80,5°, verwandelt wurde. Es war also die Säure identisch mit der von den Vff. durch Sulfonierung von 2:2′-β-Chlornaphtalinsulfosäure erhaltenen Säure. Als fernerer Beweis, dafs die beiden Säuren identisch sind, dient, dafs die ANDRESEN'sche Säure bei der Erhitzung mit verd. H_2SO_4 auf 250—270° β-Chlornaphtalin, F. 59,5°, giebt. Die ANDRESEN'sche Säure ist demnach eine *β-Naphtylamindisulfosäure* der nebenst. Konstitution.



(LChS. [19/2.*]; ChN. **63**. 124.) BODLÄNDER.

W. R. Orndorff u. **F. L. Kortright**, *Zersetzung einiger Diazoverbindungen des Naphtalins durch Alkohol.* Die Diazoverbb. des Benzols werden durch Erhitzung mit A. zers. unter Eintritt von zwei verschiedenen Rkk.:

$$C_6H_5N_2.HSO_4 + C_2H_6O = C_6H_6 + C_2H_4O + N_2 + H_2SO_4$$

und:

$$C_6H_5N_2.HSO_4 + C_2H_6O = C_6H_5.OC_2H_5 + N_2 + H_2SO_4.$$

Um die Bedingungen zu untersuchen, unter welchen die Diazogruppe durch Wasserstoff u. durch die Äthoxylgruppe ersetzt wird, gingen die Vff. von einigen Diazoverbb. des Naphtalins aus. Das *α-Diazonaphtalinsulfat* bildet hellgelbe Nadeln, die sich bei 115° unter schwacher Verpuffung zers. Beim Erhitzen mit absolutem A. auf dem Wasserbade bildeten sich 40% der theoretischen Menge Naphtalin u. 23% *α-Äthoxynaphtalin*, welches mit dem von Schaeffer dargestellten identisch u. ein hellgelbes Öl von $D_4{}^0$. 1,0746 u. K_{748}. 277° ist. Bei der Erhitzung der α-Diazoverb. mit W. entstand nur α-Naphtol. *β-Diazonaphtalinsulfat* bildet zweiaxige, gelbe Krystalle, die bei 115° schwach verpuffen; durch A. wird es zers., so dafs eine 7% desselben entsprechende Menge Naphtalin u. eine 30% entsprechende Menge des Äthyläthers entstand; dieser hat F. 37°, nicht, wie Schaeffer u. a. angeben, 33°. Durch W. entsteht aus dem β-Diazonaphtalinsulfat β-Naphtol, durch Behandlung mit HCl bei gewöhnlicher Temperatur 50% der theoretischen Menge β-Chlornaphtalin, F. 59°. Von dem *β-Diazonaphtalinnitrat*, einem bei 100° oder durch Schlag heftig explodierendem Körper setzen sich 26% in β-Äthoxynaphtalin, 7% in Naphtalin um. Es scheint also bei den Derivaten, wo die Diazogruppe in der α-Stellung sich befindet, deren Ersatz hauptsächlich durch Wasserstoff, bei denen, wo sie sich in der β-Stellung befindet, hauptsächlich durch die Äthoxylgruppe zu erfolgen. (AmCh. **13**. 153—64. Cornell-Univ.) Bodländer.

C. W. Moulton, *Einige Derivate des Phtalylsulfinids*. Der Vf. giebt die Bedingungen, nach welchen man verfahren mufs, um aus Naphtalin durch successive Umwandlung in die α-Naphtalinsulfosäure, das Sulfonchlorid, das Sulfonamid u. das Sulfinid die gröfstmögliche Ausbeute an letzterer Verb. zu erhalten. Durch HCl wird das Phtalylsulfinid analog wie das Benzoylsulfinid (vergl. Remsen u. Burton **89**. II. 874) in das Ammoniumsalz der Sulfophtalsäure übergeführt. Beim Kochen von Phtalylsulfinid mit Pottaschelsg. trat Zers. ein. — Durch Einleiten von HCl in Lsgg. des Phtalylsulfinids in verschiedenen Alkoholen wurden erhalten der *Dimethyläther der Sulfaminphtalsäure*, $C_6H_3.SO_2(NH_2)[CO_2(CH_3)]_2$, F. 135°, der *Diäthyläther*, F. 102°, u. der *Dipropyläther*, F. 68°. Durch NH_3 wurde der Diäthyläther in das Ammonsalz des Carbaminsulfinids übergeführt. Das Carbaminsulfinid selbst (I) hat F. 275°; von demselben wurde das Bariumsalz (II) u. das Silbersalz dargestellt.

I

$$C_6H_3\begin{cases} SO_2 \\ CO \end{cases}\!\!>NH \quad -CO.NH_2$$

II

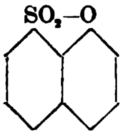
$$C_6H_3\begin{cases} SO_2 \\ CO \end{cases}\!\!>NBa^1/_2 \quad -CO.NH_2$$

Die freie Sulfophtalsäure krystallisiert mit 4 Mol. Krystallw., sie schm. im Krystallwasser bei 35°, trocken bei 62—64°. Es gelang nicht, die Säure durch Erhitzen mit P_2O_5 in ein inneres Anhydrid überzuführen. (AmCh. **13**. 193—203. John Hopkin's Univ.) Bodländer.

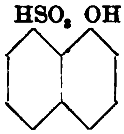
R. Nietzki, *Naphtolsulfosäuren und Sultone*. Zu den interessantesten Naphtolsulfosäuren gehören diejenigen, welche eine Sulfogruppe und ein Hydroxyl in der sog. Peristellung (1 : 8) enthalten. Dieselben gehen mit gröfster Leichtigkeit eine innere Anhydridbildung ein, welche an die Laktonbildung erinnert, eine Analogie, welche H. Erdmann veranlafst hat, die hier entstehenden Körper mit dem Namen *Sultone* zu bezeichnen. Das einfachste Sulton (I) entspricht der α-Naphtol-α-monosulfosäure (II). In neuerer Zeit wurden verschiedene Patente auf Sulfosäuren dieses Sultons angemeldet. Durch Verseifung entstehen daraus α-Naphtoldi- oder Poly-

sulfosäuren, in derselben Weise wie aus dem einfachsten Sulton die Monosulfosäure gebildet wird. Ammoniak reagiert auf die Sultonsulfosäuren unter Bildung von Sulfamiden, welche nach BERNTHSEN sich mit Diazokörpern zu wertvollen Azofarbstoffen kondensieren. Die Peri-(1 : 8)derivate des Naphtalins verhalten sich in vieler Beziehung den Orthokörpern analog, und es war nun von Interesse, zu versuchen, ob sich nicht mit den letzteren ebenfalls den Sultonen ähnliche innere Anhydride erzeugen ließen. Während aber die mit den Periderivaten erhaltenen Sultone einen

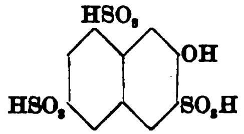
I



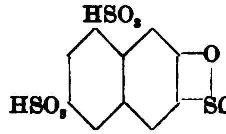
II



III



IV



fünfgliederigen Ring enthalten, müßte bei den Orthokörpern ein viergliederiger Ring entstehen, welcher nach der v. BAEYER'schen Spannungstheorie mindestens sehr unbeständig sein müßte. Vf. verdankt nun der Direktion der Höchster Farbwerke einen Körper, welcher alle Eigenschaften einer Naphtolsultondisulfosäure besitzt und demnach der erste bekannte Repräsentant der Orthosultone sein sollte. Die Verb. unterscheidet sich von der Naphtoltrisulfosäure durch folgende Eigenschaften: Die Lsg. färbt sich auf Zusatz von Alkalilauge zwar gelb, fluoresziert aber nicht. Diazonaphtalinsulfosäure, sowie andere Diazoverbb. bilden in alkal. Lsg. mit der Substanz keine Azofarbstoffe. Eisenchlorid bewirkt in der neutralen Lsg. keine Violettfärbung. Kocht man die wss. Lsg. mit verd. Kalilauge, so erhält man ein Naphtoltrisulfosäuresalz, und ebenso erzeugen nach dem Verseifen Diazoverbb. die bekannten Azofarbstoffe der Naphtoltrisulfosäure. Die Naphtoltrisulfosäure entspricht unzweifelhaft der Konstitutionsformel III, u. das Sulton muß demnach wohl ein Orthosulton von der Formel IV sein, denn eine Anhydrisation mit der in α-Stellung befindlichen Sulfogruppe ist wohl schwerlich anzunehmen. (ChZ. **15**. 296—97. 4/3.) SACHSSE.

A. Ladenburg, *Über die Piperidincarbonsäuren.* Vf. hat Pikolinsäure mit A. u. Na reduziert u. *Pipekolinsäure*, $C_6H_{11}NO_2$, erhalten, F. 259°. Chlorhydrat u. Platindoppelsalz hat schon OST durch Reduktion von Chlorpikolinsäure durch HJ etc. erhalten, das letztere krystallisiert monosymmetrisch, 1,2880 : 1 : 1,0902, β 66° 37'. Erhalten wurde ferner das Chlorhydrat des Methylesters, $C_7H_{13}NO_2.HCl$, Nädelchen, F. 191° u. Zers.

Auch Nikotinsäure wurde reduziert, über die *Nipekotinsäure* wird noch berichtet, F. des Chlorhydrates 235°, des Pt-Salzes 210—212°. (B. **24**. 640—43. 9/3. [26/2].) WAGNER.

Dioscoride Vitali, *Reaktionen des Cocaïns und Ecgonins.* Zur Nachweisung des Cocaïns schlägt Vf. eine Reaktion vor, welche auf der gleichzeitigen Einw. von Schwefelsäure, Jodsäure u. Wärme auf das Cocaïn beruht. Man bringt eine kaum sichtbare Spur Cocaïn in eine Porzellanschale und übergießt sie mit $^1/_2$ bis 1 ccm Schwefelsäure, rührt mit einem Glasstabe um, damit das Alkaloid sich auflöst und setzt dann etwa die dreifache Menge des Cocaïns Kalium- oder Natriumjodat oder auch Jodsäure hinzu. Erwärmt man dann gelinde auf dem Wasserbade, so erscheinen in der Fl. hellgrüne Streifen, die bei fortgesetztem Erwärmen grasgrün und endlich tiefblau werden, vermehrt man die Wärme, so nimmt die Fl. eine violette Färbung an und entwickelt violette Dämpfe. Die Rk. ist außerordentlich empfindlich, man erhält sie noch bei Anwendung eines Tropfens einer 1 %igen Lsg. von Cocaïnchlorhydrat oder von ungefähr 0,00005 g des Chlorhydrats oder 0,000044 g der freien Base. Die Anwendung derselben Rk. auf eine große Anzahl anderer Alkaloide,

welche Vf. angiebt, zeigt, daſs dieselbe auch mit anderen von diesen Verbb. charakteristische Farbenreaktionen giebt, daſs aber die meisten durch die Art der Färbung oder die Art, wie diese auftritt (ob schon in der Kälte oder erst beim Erwärmen), sich von dem Cocaïn unterscheiden. Auffallend ist namentlich, daſs sich das Ecgonin in ganz anderer Weise verhält. Da das Cocaïn durch Erhitzen mit Säuren in Ecgonin, Benzoësäure u. Methylalkohol zerfällt, und da ersteres die Rk. nicht zeigt, so kann dieselbe nur auf der Anweesenheit von Methylalkohol oder Benzoësäure beruhen. Vf. prüfte daher zunächst den Methylalkohol auf den Eintritt der Rk. mit Schwefelsäure und Jodsäure ohne Erfolg, erhielt aber mit Benzoësäure dieselben Erscheinungen und mit derselben Intensität, so daſs man in der Rk. ein neues Mittel zur Erkennung dieser Säure hat.

Da die Unters. des Vf. den Zweck hatte, nicht allein Erkennungsmittel des Cocaïns aufzusuchen, sondern auch zu ergründen, ob dasselbe im Organismus unverändert bleibt oder in Ecgonin zerfällt, so suchte Vf. nach neuen Unterscheidungsmitteln zwischen beiden Basen. Löst man etwas Cocaïn in ca. 2 ccm konz. Schwefelsäure und fügt man dann einen Tropfen einer schwefelsauren Lsg. von Permanganat (1 : 200) hinzu, so entsteht eine violette Färbung, welche beim Umrühren wieder verschwindet, bei erneutem Zusatz des Reagens wieder auftritt, bei längerem Umrühren wieder verschwindet etc. Das Ecgonin entwickelt bei dem ersten Tropfen des Reagens eine gelbe Färbung, dann bei weiterem Zusatz eine violette, welche beständiger ist als bei dem Cocaïn. Auch gegen Metallsalze ist das Verhalten beider Basen verschieden, wie Vf. durch eine Tabelle zeigt. Namentlich deutlich tritt aber ein Unterschied bei Anwendung von jodhaltigem Jodkalium hervor, welches mit Ecgonin einen krystallinisch werdenden Nd. von gelblich-roter Farbe, mit Cocaïn runde, schwarze Kügelchen giebt. Das Verhalten des Ecgonins in dieser Beziehung ist so charakteristisch, daſs es sich dadurch auch von vielen anderen Alkaloiden unterscheiden läſst. Um zu untersuchen, wie weit die Rk. des Ecgonins durch die Ggw. von organischen Substanzen gestört wird, wurde etwas davon teils Pferdefleisch, teils Harne beigemischt. Im ersten Falle gelang die Nachweisung in den Extrakten leicht, in dem zweiten machte sie Schwierigkeiten u. gelang nur noch sicher, wenn das Ecgonin in nicht mehr als 600 Tln. Harn gelöst war. Verss., welche Vf. an sich selbst anstellte, zeigten, daſs dem Körper einverleibtes Cocaïn nur in geringster Menge in den Harn übergeht. Die gröſste Menge wird im Organismus zerstört, ohne daſs Ecgonin dafür auftritt, wenn man aus dem negativen Ausfall der Ecgoninprobe in dem Cocaïnharne diesen Schluſs machen darf. (Or. **14**. 1—19. Januar.) Sachsse.

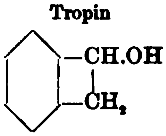
G. Campani u. **S. Grimaldi**, *Lupinidin aus Lupinus albus*. Vff. erhielten das bereits von Baumert aus gelben Lupinen dargestellte Lupinidin, dessen Platinsalz in Übereinstimmung mit Baumert die Zus. $(C_8H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$ zeigte. Das aus diesem Platinsalze durch H_2S isolierte Lupinidin, $C_8H_{15}N$, ist eine ölige, gelbliche Fl. von durchdringendem, Coniin ähnlichem Geruche, bitterem Geschmacke u. stark alkal. Rk., ll. in A., wl. in Ä., l. in W. An der Luft färbt sich die Base braun. In verschlossenen Gefäſsen hält sich dieselbe einige Tage flüssig, dann erscheinen kleine Gruppen von nadelförmigen Krystallen, welche sich allmählich vermehren, so daſs sie fast die ganze Fl. erfüllen. Vf. nehmen mit Baumert an, daſs auch in den weiſsen Lupinen ein wasserfreies und flüssiges Lupinidin, $C_8H_{15}N$, u. ein wasserhaltiges krystallisiertes Lupinidin, $C_8H_{15}N.H_2O$, existieren. (Or. **14**. 19—24. Januar. Siena. Chem. Lab. d. Univ.) Sachsse.

F. Marino-Zuco, *Chrysanthemin*. Vf. hat seine Unters. über dieses Alkaloid (vgl. **90**. II. 561) fortgesetzt und eine bessere Methode zur Isolierung desselben benutzt. Dieselbe besteht in der Fällung mit Wismutjodkalium u. Zers. des gereinigten Nd. durch H_2S. Das farblose Filtrat wird mit etwas Silberoxyd versetzt, um das

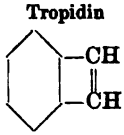
Alkaloid frei zu machen. Nach dem Abfiltrieren des Jodsilbers dampft man die stark alkal. Fl. erst auf dem Wasserbade, dann im Vakuum ein, wobei die ganze M. zu farblosen, seidenglänzenden, zerfließlichen, in A. ll. Krystallen erstarrt, welche gegen Lackmus und Curcuma stark alkal. reagieren und einen schwachen Trimethylamingeruch besitzen. Das Alkaloid ist zweisäurig, verhält sich aber in verd. Lsg. wie eine einsäurige Base, es ist optisch inaktiv u. in mäßigen Dosen gegeben auch nicht giftig. Beim Destillieren des mit Natronkalk gemischten Chrysanthemins entwickelt sich Trimethylamin und eine kleine Menge einer Base von starkem Pyridingeruche. Destilliert man eine mit Kali versetzte Lsg. des Chrysanthemins, so geht gleich anfangs mit den Wasserdämpfen Trimethylamin über, fängt dann die Fl. an konzentrierter zu werden, so entwickelt sich reiner Wasserstoff, u. wenn man nach dem Aufhören dieser Entw. mit dem Erhitzen aufhört, so erstarrt die Fl. beim Erkalten krystallinisch. In der Salzmasse lassen sich γ-Oxybuttersäure, $CH_2OH.CH_2.CH_2.COOH$, u. Hexahydropyridincarbonsäure, $C_6H_{11}NO_2$, nachweisen. (RAL. **7.** 121—27. [18/1.*].) SACHSSE.

C. Liebermann, *Über Tropinsäure und die Oxydation des Linksecgonins, Rechtsecgonins und Tropins.* **90.** II. 663 hat Vf. die Oxydation von Linksecgonin durch CrO_3 beschrieben, außer Tropinsäure war eine zweite, jetzt Ecgoninsäure benannte Säure entstanden. Die Darst. der Tropinsäure wird noch näher beschrieben, ebenso einige ihrer Derivate u. solche der Ecgoninsäure. Beide entstehen auch durch Oxydation von Rechtsecgonin u. von Tropin. Aber während die aus beiden Ecgoninen erhaltenen Säuren die Polarisationsebene drehen, ist die Tropinsäure aus Tropin inaktiv, die Ecgoninsäure aus Tropin bleibt noch zu untersuchen, vorläufig zeigt sich eine starke Differenz im F. Da die Tropinsäure als Methylpiperdindicarbonsäure erscheint (s. u.) müssen die Fermeln für Tropin u. Ecgonin (EINHORN **89.** II. 188) entsprechend geändert werden, alle hierher gehörigen Verbb. sind vom Piperidin abzuleiten.

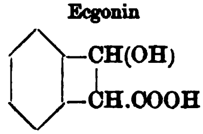
Tropin



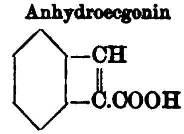
Tropidin



Ecgonin



Anhydroecgonin



Die *Tropinsäure* ist zweibasisch, trotzdem Ca u. Ba-Salz wie einbasische Salze zusammengesetzt sind; $C_8H_{11}NO_4Cu(OH)$; Methylester, $C_8H_{11}NO_4(CH_3)_2$ u. Äthylester, $C_8H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$, sind Öle. Die Säure hat $[\alpha]_D = +14{,}8^0$. *Ecgoninsäure* ist viel leichter l. in W. als Tropinsäure $[\alpha]_D = -43{,}2^0$. Äthylester, $C_7H_{10}(C_2H_5).NO_3$, Öl.

Die Ecgoninsäure aus Tropin zeigt, wie erwähnt, anderen F., etwa 90°, die Ursache bleibt festzustellen. (B. **24.** 606—17. 9/3. [25/2.] Berlin. Org. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

A. Partheil, *Über das Cytisin* (II. vgl. **91.** I. 84 u. BUCHKA u. MAGALHAES **91.** II. 508). *Cytisin*, F. 152—153°, enthält keine Methoxylgruppen; $C_{11}H_{14}N_2O.HBr$, Nädelchen; $C_{11}H_{14}N_2O.HJ + H_2O$, weingelbe Prismen; $(C_{11}H_{14}N_2O)_2H_2SO_4 + H_2O$, Nädelchen; *Cytisinmethyljodid*, $C_{11}H_{14}N_2O.CH_3J + 2H_2O$, Nadeln, ll. in W., die Verb. wird noch unters., ebenso die Oxydation des Cytisins durch $KMnO_4$.

Ulexin erwies sich bei Vergleichung der Basen selbst u. ihrer Salze als identisch mit Cytisin. (B. **24.** 634—40. 9/3. [26/2.] Marburg. Pharm.-Chem. Inst.) WAGNER.

K. Buchka und **A. Magalhaes**, *Über das Cytisin* (II. vergl. **91.** 508, wo die Formel des Cytisins mit $C_{11}H_{14}NO_2$ statt $C_{11}H_{14}N_2O$ angegeben. Die Vff. machen, wie auch PARTHEIL darauf aufmerksam, daß die Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ die richtige, die von PLUGGE u. V. D. MOER (**91.** I. 454) gegebene $C_{11}H_{16}N_2O$ falsch ist. Auch

sie halten *Ulexin* u. Cytisin für identisch, wollen dies aber noch näher feststellen, besonders da die Jodmethylate verschiedenen F. haben. Die Leitfähigkeit des Cytisins hat W. NERNST bestimmt, sie soll mit der des Ulexins verglichen werden. Das Chlorhydrat $C_{11}H_{14}N_2O,HCl$ enthält 1 Mol. W. *Cytisinjodmethylat* (s. PARTHEIL) hat F. 265,5°, mit KHO entsteht *Methylcytisin*, $C_{11}H_{13}ON_2CH_3$, F. 245°; $C_{11}H_{13}ON_2CH_3.HCl + 1^1/_2H_2O$, F. 249—250°, $C_{11}H_{13}ON_2CH_3.HAuCl_4$, goldgelbe Krystalle, F. 196°; *Acetylcytisin*, $C_{11}H_{13}ON_2.COCH_3$, F. 208°; *Nitrosocytisin*, $C_{11}H_{13}ON_2.NO$, Nadeln aus Chlf. durch Ä., F. 174°. (B. **24**. 674—80. 9/2. [27/2.] Göttingen.) WAGNER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

J. Effront, *Einwirkung löslicher Fluoride auf Diastase.* In früheren Mitteilungen (**91**. I. 33) hat Vf. gezeigt, dafs man durch Anwendung passender Mengen von Fluorwasserstoff die Buttersäure- u. Milchsäuregärung bedeutend verlangsamen kann, ohne dafs die Wirkung der Diastase merkbar verändert wird. Die Dosen anderer Säuren, welche diese Gärungen einschränken, sind gleichzeitig schädlich für die Diastase. Vf. nahm hieraus Veranlassung, auch die l. Fluoride, u. zwar Fluorkalium und Fluorammonium, auf ihre diesbezüglichen Eigenschaften zu prüfen. Die Verss. zeigen, dafs die Fluoride in viel stärkeren Mengen als die Fluorwasserstoffsäure angewandt werden können, ohne dafs die verzuckernde Wirkung der Diastase geändert wird. Das Verzuckerungsvermögen der Diastase wird nicht nur mit der Menge der Flufssäure geringer, sondern auch mit der Erhöhung der Verzuckerungstemperatur. Bei Verss., welche Vf. bei 60° anstellte, hatte die Diastase bei Zusatz von 15 mg HF zu 100 ccm der Fl. nach einer Stunde nur noch 5,69% ihrer ursprünglichen Wirkung bewahrt. Dagegen konnte man bis zu 120 mg Fluorkalium oder 100 mg Fluorammonium gehen, ohne die Diastase bei der Verzuckerung bei 60° merkbar zu schwächen. Aus allen diesen Verss. folgt, dafs die Fluorwasserstoffsäure und die Fluoride einen günstigen Einflufs auf die Verzuckerung ausüben, nicht sofern sie direkt auf die Diastase wirken, sondern weil sie die Buttersäure- u. Milchsäurefermente zerstören. (BPar. [3.] **5**. 149—52. 5/2.) SACHSSE.

C. J. Lintner, *Hansen's Reform in der Gärungsindustrie.* Vf. giebt eine kurze Schilderung des HANSEN'schen Systems, dessen Schwerpunkt bekanntlich in der Anwendung einer planmäfsig ausgewählten Hefe liegt. (D. **279**. 213—16. 27/2.) SACHSSE.

Emil Chr. Hansen, *Wanderung des Saccharomyces apiculatus in der Natur.* Vf. hat die Aufenthaltsorte dieser Hefe im Laufe des Jahres zu ermitteln gesucht. Nach den Angaben von ROMMIER u. von BOUTROUX mufsten hierbei auch die nektarhaltigen Blüten der Untersuchung unterworfen werden. Vf. fand, dafs in den ersten Monaten des Jahres sich keine Spur der Hefe in den Blüten findet, wohl aber in der Erde unter Bäumen u. Sträuchern, auf deren Früchten die Hefe im vergangenen Sommer gelebt hatte. Sie zeigte sich erst im Mai in zwei Kulturen von 18 von Kirschblüten und Erdbeerblüten. Die Anwesenheit der Hefe mufs aber als zufällig angesehen werden, sie fehlte in Juniblüten fast vollständig und erschien erst in den Blüten des Juli u. August häufiger, gleichzeitig aber auf den Zweigen, den Blättern und anderwärts, und der Staub der Luft, namentlich des Gartens, war reich an den Zellen dieser Hefeart. Die weichen und saftigen Früchte zeigten zahlreiche Ansiedelungen, namentlich da, wo zuckerhaltiger Saft ausgetreten war. Nach dieser Zeit, in den letzten drei Monaten des Jahres, findet man die Hefe nur noch in ihrem normalen Winterquartiere, der Erde. Im Frühjahre untersuchte Vf. dann noch, ob die Hefe bei Fliegen, Bienen oder Hummeln überwintern kann, fand aber weder an den Haaren, noch in den Wohnungen dieser Tiere eine Spur. Dasselbe

Resultat ergab die Unters. von Kuhfladen u. Pferdemist. Die Meinung BREFELDT's, daſs Exkremente der Herbivoren den Aufenthaltsort der Hefezellen bilden, ist also irrig, mindestens was S. apiculatus anlangt. (Ann. de Mikrographie 3. 1—7. Sep. vom Vf.) SACHSSE.

Ed. Schär, *Chemische Eigenschaften der Enzyme.* Veranlassung zu dem nachfolgenden Artikel bot dem Vf. eine von NENCKI u. SAHLI veröffentlichte Mitteilung, die Enzyme in der Therapie. Vf. vertritt dabei die Meinung, daſs auch bei Betrachtung der Beziehungen der Enzyme zu normalen u. pathologischen Prozessen im lebenden Körper das spezifische chemische Verhalten derselben in erster Linie Beachtung verdient. Letzteres besteht wesentlich nach SCHÖNBEIN's Arbeiten in der Fähigkeit energischer Katalyse u. der Ozonübertragung. Diese Eigenschaften werden dauernd durch gewisse Einflüsse, wie Temperaturerhöhung, abgeschwächt oder zeitweilig, nur für die Zeit des Kontaktes, durch gewisse Substanzen, zu denen in erster Linie Cyanwasserstoffsäure gehört. In diesen Eigenschaften dürfte in manchen Fällen ein brauchbares diagnostisches Merkmal für die Enzymnatur gegeben sein, nicht allein bei Aufsuchung von Fermentmaterien im pflanzlichen, sondern auch im tierischen Körper u. bei dessen pathologischen Veränderungen. (SchwW. 29. 69—73. 20/2. Zürich.) SACHSSE.

N. Tischutkin, *Eine vereinfachte Methode der Bereitung von Fleischpeptonagar.* Die zur Bereitung des Nährbodens notwendige Agarmenge wird in verd. Essigsäure (5 ccm Eg. in 100 W.) aufquellen gelassen, was ca. 15 Min. in Anspruch nimmt. Das Agar wird von der Säure durch Waschen befreit u. in der Bouillon gekocht, bis vollständige Lsg. erfolgt. Darauf wird neutralisiert, mit Eiweiſs geklärt u. sterilisiert. Die Filtrierung durch SCHULZE'sches Papier erfolgt dann ohne Wärmetrichter in äuſserst kurzer Zeit. Die ganze Darst. des Agarnährbodens erfordert 2—2½ Stdn. (Wr. 1890. Nr. 8; CBk. 9. 208. Februar.) PROSKAUER.

M. W. Beyerinck, *Die filtrierende Wirkung der Chamberland'schen „Bougies".* Die CHAMBERLAND'schen Filterkerzen überzogen sich, nachdem sie längere Zeit zur Filtration von DELFT'schem Leitungsw. gedient hatten, mit einem Belage von org. Stoffen, die eine Menge Bakterien enthielten und diesen zur Nahrung dienten. Bei weiter fortgesetztem Filtrieren fand man drei noch nicht genau bestimmte Bakterienarten im Filtrate. Vf. bezeichnet die leuchtenden Bakterien als ausgezeichnete Testobjekte zur Prüfung von Filtereinrichtungen, weil sie nicht in trockenem Zustande leben können, eine spontane Infektion durch den Luftstaub oder der gebrauchten Apparate ausschlieſsen und dann, weil die Stellen sofort sichtbar werden, wo diese Bakterien durchwachsen. Verss., welche Vf. mit einer zwei leuchtende Bakterienarten enthaltenden Fischbouillon anstellte, zeigten, daſs die eine Art, kurze, dicke Stäbchen, nicht im stande waren, durch die CHAMBERLAND-Bougies hindurchzuwachsen, dagegen drang die zweite Art, feine längere Stäbchen, schnell durch die Filterwand hindurch und verwandelte die filtrierte Bouillon in eine leuchtende Fl. Besonders waren zwei Stellen des Filters bemerkbar, wo die Bakterien durchgegangen waren; diese deuteten sich als helle Flecke an. Nach Verschluſs dieser beiden Stellen mittels Firnis, lieſs das Bougie auch die feineren Stäbchen nicht mehr hindurch. — Die CHAMBERLAND-Filter sind von allen bisher beschriebenen Filterapparaten die brauchbarsten, wenn man von denselben nur nicht mehr erwartet, als Filterapparate überhaupt zu leisten vermögen. Einzelne der sog. chem. Filtersysteme halten die Bakterien vielleicht noch besser zurück, haben aber wieder andere Nachteile, welche ihren Gebrauch minder zweckmäſsig erscheinen lassen. Die Bougies vermögen die kleinsten der bekannten Mikroben einige Zeit lang zurückzuhalten; diese Wirkung hängt von den Bakterienarten ab, welche in einem gegebenen W. leben, u. von der Frage, ob diese Arten nicht bisweilen Formen annehmen können,

welche die Poren der Thonwandung passieren können. (Wissensch. Nachr. d. „Nieuwe Rotterdam. Cour." 1890; Hyg. Rundschau **1**. 209—10. 15/3.) Proskauer.

E. Brusilowsky, *Die Bedeutung der Mikroorganismen bei der Bildung des „Buchtschlammes"*. In Rufsland werden Schlammbäder für therapeutische Zwecke verwendet; u. a. spielt der Schlamm aus dem Meerbusen von Odessa, der „Limanschlamm", eine wichtige Rolle. Die ursprünglich tiefschwarze M. geht unter Aufnahme von Luftsauerstoff in eine graue M. über, wobei nach Werigo aus dem Eisensulfid Eisenoxydhydrat entsteht. Wird der Schlamm von neuem mit Soole übergossen, so wird der Schlamm wieder schwarz und stellt dann den eigentlichen „Badeschlamm" vor. Dieser Vorgang beruht auf Reduktion und wesentlich unter dem Einflusse von Bakterien. Vf. hat in der That eine Anzahl von Bakterienarten in Reinkultur aus dem Schlamm gewonnen, die sich durch stark reduzierende Eigenschaften auszeichnen und auf sterilisierten grauen Schlamm geimpft, diesen in die schwarze Form überführen. Auf einem 5—6% NaCl enthaltenden Nährboden gedeihen diese Bakterien besser, als auf salzarmen; sie gehören den fakultativ Anaeroben an. Auch Bac. phosphoresc., ferner Typhusbacillen bilden aus grauem den schwarzen Schlamm. Vf. empfiehlt, den grauen getrockneten Schlamm zu versenden u. an Ort u. Stelle mit Salzw. in schwarzen zu verwandeln. (Wr. 1890. Nr. 32. 35—36; Hyg. Rundsch. **1**. 240—41. 15/3. Odessa. Bakter. Station.) Proskauer.

E. A. v. Schweinitz, *Stoffwechselprodukte der Bakterien*. Vf. hat die Prodd. der Organismen der Schweinecholera u. Schweinepest in künstlichen Kulturen untersucht u. von jeder Kultur eine Albumose u. ein Ptomaïn isoliert. Zur Unterscheidung nennt er die Prodd. der Schweinecholera *Sucholotoxin* u. *Sucholoalbumin*, die Prodd. der Schweinepest *Suplagatoxin* u. *Suplagoalbumin*. Die Albumosen sind weifse, pulverförmige Substanzen, wl. in W. Sie können durch Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum krystallisiert erhalten werden. Die Ptomaïne werden am besten in Form von Platinsalzen erhalten. Eine subkutane Injektion mit diesen Substanzen führt bei Meerschweinchen schon bei geringer Menge den Tod herbei. Noch schwächere, aber öfter wiederholte Injektionen machen die Tiere gegen direkte Einimpfung des Fermentes immun. Ähnlich waren auch die Erfolge nach Injektion von Prodd. von Diphteritiskulturen in Bezug auf Immunität gegen diese Krankheit. (JAm. **13**. 61—62. Jan.) Sachsse.

Th. Weyl, *Zur Chemie u. Toxicologie des Tuberkelbacillus*. Vf. hat die Hüllen von Tuberkelbacillen unters., welche aus durch Abkratzen von ihrem Nährboden befreiten Kulturen u. durch Behandlung mit w. verd. Natronlauge gewonnen waren. Es entstand eine gelblich trübe Mischung, welche beim langsamen Erkalten zu einer trüben Gallerte, die aus zwei Schichten bestand, erstarrte. Die obere Schicht sah festgewordenem Agar ähnlich, während sich am Boden des Gefäfses weifse Fetzen angesammelt hatte. Durch Ausschmelzen u. Filtrieren konnte man die Gallerte von der weifsen Schicht trennen. Letztere hatte die Färbbarkeit der Tuberkelbacillen beibehalten; sie liefs sich, mit Ziehl'scher Lsg. gefärbt, durch 3% H_2SO_4 nicht mehr entfärben. Vf. betrachtet die weifse Substanz, welche C-, H-, S- u. N-haltig ist u. nicht reduzierend wirkte, als die eigentliche Hülle der Bacillen, während er die Gallerte als das Protoplasma derselben ansieht. — Die Gallerte l. sich in Natronlauge und wird durch Säuren — Essigsäure — flockig gefällt. Wiederholt man die Behandlung, so erhält man eine rein weifse M. mit 51,6% C, 7,3% H, 4,4% N, die S-haltig war. Gegen Säuren verhielt sie sich resistent und wird keine reduzierende Substanz abgespalten. Der Körper scheint den Mucinen nahe zu stehen, bewirkte, subkutan injiziert, bei Mäusen bereits in einer Dosis von 0,145—0,195 mg, lokale Nekrosis. Vf. glaubt, dafs das Präparat ein „*Toxomucin*" sei, welches sich in den Tuberkelbacillen nicht präformiert vorzufinden braucht. (DMW. **17**. 256—57. Hyg. Inst. Berlin.) Proskauer.

W. Zopf, *Ausscheidung von Fettfarbstoffen seitens gewisser Spaltpilze.* Vf. hat früher (**89.** I. 291) den Nachweis geliefert, dafs Lipochrombildner auch innerhalb der Spaltpilzgruppe vorkommen. Seitdem hat Vf. solche Objekte weiteren Unterss. unterworfen u. dabei gefunden, dafs manche unter ihnen die bekanntlich im Innern der Zellen entstehenden, an das Fett des Zellinhaltes gebundenen Lipochrome zur Ausscheidung bringen. Es handelt sich besonders um drei Spezies, nämlich Mikrococcus rodochrous, Erythromyxa u. Bacterium Chrysogloia. Die Mikrokokken führen einen roten, das Bakterium einen gelben Fettfarbstoff. Die Spaltpilzmassen sind von Krystallaggregaten durchsetzt, die, bei gewöhnlichem durchfallendem Lichte schwärzlich erscheinend, auf dem dunklen Felde des Polarisationsmikroskopes mit prächtig scharlachroter bis blutroter Farbe aufleuchten. Gröfsere Exemplare solcher Gruppen lassen meist zierlich dendritische Form erkennen u. erlangen oft einen über 70 μ hinausgehenden Durchmesser, daneben giebt es aber häufig ganz winzige, leicht übersehbare. Man darf sich aber nicht vorstellen, dafs die Zellmassen schliefslich allen ihren Fettfarbstoff zur Ausscheidung bringen. Vielmehr sind selbst mehrere Jahre alte Kolonien in allen Teilen deutlich diffus gerötet, selbst wenn die Ausscheidung der Fettfarbstoffe in intensivster Weise erfolgt ist. Es wird demnach erlaubt sein, zu sagen, dafs die Spaltpilze den Fettfarbstoff nur teilweise ausscheiden, zu einem anderen Teile in den Zellen zurückhalten. Vf. möchte annehmen, dafs die Ausscheidung der Fettfarbstoffe schon bei Lebzeiten der Zellchen erfolgt. Mikrococcus Erythromyxa u. M. rodochrous sind ausgezeichnet durch Fettfarbstoffe, die rote Farbe besitzen, nur ein einziges breites Absorptionsband bei F. aufweisen u. in roten Krystallen krystallisieren. Bacterium egregium, B. Chrysogloia u. Mikrococcus aureus dagegen erzeugen der gelben Reihe angehörige Lipochrome, die statt nur eines zwei Absorptionsbänder bei F u. zwischen F u. G haben u. gelbe Krystalle bilden. Aufser diesen beiden Lipochromen hat Vf. bei Mycetozoen (Lycogala epidendron und L. flavofuscum) noch eine dritte Reihe von Fettfarbstoffen entdeckt, welche zwar ebenfalls der gelben Reihe angehören, aber statt zweier Absorptionsbänder deren vier aufweisen, nämlich aufser den beiden gewöhnlichen Bändern bei F u. zwischen F u. G noch zwei andere schmale, von denen das eine bei Eb, das andere bei G liegt. Man kann jene roten Lipochrome etwa als *Liporhodine*, die gelben als *Lipoxanthine* bezeichnen u. letztere wiederum trennen in *Dilipoxanthine* (mit zwei Bändern) und in *Tetralipoxanthine* (mit vier Bändern). (Bot. **9.** 22—28. 21/2. Halle a/S.) SACHSSE.

Pio Marfori, *Desinfizierende und antiseptische Wirkung des Guajakols.* Die Verss. wurden mit pyogenen Bacillen, mit Brandpilzen u. mit Tuberkelbacillen angestellt. Das Guajakol ist eins den besten desinfizierenden u. antiseptischen Mittel u. anderen Verbb. der aromatischen Reihe in dieser Beziehung vorzuziehen. Zur Tötung von Brandsporen sind 5%ige Phenollsgg. 24 Stdn. lang nötig, während bei gleicher Dauer 2%ige Guajakollsgg. genügen. Auch Buchenholzkreosot, in welchem das Guajakol den Hauptbestandteil bildet, ist gegen Bakterien aktiver als Phenol. Bemerkenswert ist namentlich die desinfizierende Wirk. des Guajakols auf pyogene Bakterien, welche durch eine 4—5%ige Lsg. in 20—30 Min. getötet werden. Tuberkelbacillen werden in kurzer Zeit unfähig gemacht, Infektionen zu bewirken. (ACF. **13.** 3—19. Jan. Turin.) SACHSSE.

H. Weller, *Das sogenannte Oxalin.* Unter diesem Namen wird von Hamburg aus ein desinfizierendes u. desodorisierendes Mittel in den Handel gebracht, welches für diese Zwecke nach den Unterss. des Vfs. gänzlich wertlos ist. Vf. veröffentlicht seine Analyse u. gleichzeitig die Analysen u. Gutachten dreier gerichtlich vereidigter Chemiker über dasselbe Pulver, um durch den Gegensatz zwischen ersterer u. den letzteren zu zeigen, wie leichtfertig hier u. da solche Gutachten ausgefertigt werden. (ChZ. **15.** 300. 4/3.) SACHSSE.

Adolf Heider, *Über die Wirksamkeit von Desinfektionsmitteln bei höherer Temperatur*. Vorläufige Mitteilung. In Übereinstimmung mit HENLE (**89**. II. 102) und BEHRING (**91**. I. 323) hat auch Vf. gefunden, daſs bei einer Anzahl von Desinfektionsmitteln schon eine mäſsige Temperaturerhöhung eine bedeutende Erhöhung ihrer Wirksamkeit verursacht. Milzbrandsporen, welche durch 36-tägige Einwirkung von 5%-iger Carbolsäure bei Zimmertemperatur nicht vernichtet wurden, waren bei 55° C. durch die gleiche Carbolsäurelsg. in ca. 1—2 Stdn., durch 0,5%-ige Carbolschwefelsäure in $^1/_2$ Stde., bei 3%-iger Lsg. der letzteren in 1 Stde. u. bei 5%-iger Kresolschmierseifelösung nach 2 Stdn. entwickelungsunfähig geworden. Bei 75° tötete sie 5%-ige Carbolsäure nach 3 Min., 3%-ige in 15 Min., 1%-ige in 2—$2^1/_4$ Stde., 5%-ige Carbolschwefelsäure in 1 Min., 3%-ige in 10 Min., 5%-ige Carbolschmierseife in 15 Min. Dagegen waren 10% PEARSON'sches Kreolin, 1%-iges Pyoktanin, gesättigtes Kalkw. bei 55° (letzteres auch bei 75°) bei 7-stündiger Versuchsdauer ohne Einwirkung auf die Milzbrandsporen. Vf. ist noch mit Versuchen über die Einwirkung warmer Desinfektionsmittel auf sporenfreies Material beschäftigt. (CBk. **9**. 221—22. Wien. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

J. Gasser, *Kultur des Typhusbacillus auf gefärbten Nährböden*. Platten von Typhusbacillen auf Nährböden, welche ein Gemisch verschiedener Teerfarbstoffe (NÖGGERATH, **87**. 1553) oder einzelne dieser Farbstoffe enthielten, bei 39° gezüchtet, nahmen, besonders wenn Fuchsin angewandt worden war, aus dem Agar den Farbstoff auf. Die Kolonieen färbten sich, während das Agar ringsherum farblos wurde. Das gleiche Verhalten zeigte nur noch das Bact. coli commune. Während aber das Wachstum des letzteren sich auf den Impfstrich beschränkte, und seine Kulturen geradlinig begrenzt waren, wuchsen die Typhusbacillen über diese Impfstriche heraus, wobei die Kolonieen derselben unregelmäſsig begrenzt erschienen. Vf. bezeichnet dieses Verhalten, welches anderen Bakterien nicht zukommt, als ein für Typhusbacillen charakteristisches, welches geeignet ist, neben anderen Merkmalen diese Bacillen leicht erkennen zu lassen. (Arch. Méd. exper. et d'Anat. pathol. 1890. Nr. 6; CBk. **9**. 208—9. Februar.) PROSKAUER.

Vaillard u. **H. Vincent**, *Über das Tetanusgift*. Während über das Zustandekommen der Tetanusinfektion neulich durch die Vff. berichtet worden war (**91**. I. 547), haben dieselben bereits früher über den durch Tetanusbacillen erzeugten Giftstoff berichtet. Das keimfreie Filtrat von Kulturen dieses Mikroorganismus vermag schon in einer Dosis von $^1/_{100}$ ccm Meerschweinchen subkutan injiziert zu töten unter allen Erscheinungen des Tetanus; $^1/_{400}$ ccm ruft noch einen lokalen Tetanus des Gliedes hervor, an dem die Impfung stattgefunden hatte. Vom Magen aus ist das Gift unwirksam. Es wird durch $^1/_2$-std. Einwirkung von 60° C. abgeschwächt, durch eine solche von 65° vernichtet. Mit einem derartig erhitzten Filtrat injizierte Tiere werden gegen die Impfung mit virulentem Material wenig immun. Dem Licht u. der Luft ausgesetzt, geht das Gift rasch zu Grunde, während bei Luftabschluſs die Belichtung allein ohne Einfluſs ist. Ansäuern des keimfreien Filtrates nimmt demselben seine toxische Kraft nicht; die wirksame Substanz wird aus ihren Lsgg. durch A. gefällt, durch Calcium- und Thonerdephosphat teilweise niedergeschlagen. Im Vakuum getrocknet, behält sie ihre Giftigkeit lange Zeit. Das Gift dialysiert langsam, aber vollständig. Vff. rechnen das Tetanusgift zu den Fermenten (Diastasen). (Sem. 1890. Nr. 51; Hyg. Rundschau. **1**. 143—44.) PROSKAUER.

Guido Tizzoni u. **Giuseppina Cattani**, *Über die Art, auf ein Tier die Immunität gegen Tetanus zu übertragen*. Vff. haben zwei Reihen von Verss. ausgeführt. Zuerst studierten sie den Einfluſs verschiedener chemischer Substanzen auf das Tetanusgift u. versuchten dann, ob diejenigen Stoffe, welche die Toxizität zu vernichten im stande waren, eine ebenso günstige Wirkung ausübten, wenn sie Tieren einge-

spritzt wurden, um den experimentellen Tetanus zu verhüten oder zu heilen. In zweiter Linie wurde die geringere Empfänglichkeit für die Tetanusinfektion, welche bei gewissen Tierarten bemerkt wurde, benutzt. — Was die chemischen Stoffe anbetrifft, so veränderten diejenigen, welche reichliche Ndd. gaben, die Toxizität filtrierter Tetanuskulturen nicht. Aktiv waren nur Carbolsäure, Chlorwasser u. Jodtrichlorid, jedoch bewirkten auch die letzteren; subkutan injiziert, keine Immunität. Tiere, welche schon an und für sich für Tetanusgift wenig empfänglich sind, lassen sich durch wiederholte Injektion von filtrierten Tetanusvirus immun machen. Das Blutserum des immunen Hundes mit filtrierter Tetanuskultur in Gelatine in Berührung gebracht, vermag die Toxizität derselben vollkommen zu vernichten u. selbst für Tetanus sehr empfängliche Tiere, wie Mäuse, zu immunisieren. Nur wenn die Menge der injizierten Kultur sehr grofs ist, oder wenn eine gewisse Zeit nach der Einspritzung des Serums verflossen ist, sterben diese Tiere; aber auch in diesem Falle tritt der Tod erst später ein, als bei nicht immunisierten Tieren. Vff. schliefsen, dafs ihre Resultate keine einfache Bestätigung derjenigen von Behring u. Kitasato (**91**. I. 237) bringen, und beweisen, dafs das Blutserum eines immunen Tieres auch in kleinster Menge u. in sehr kurzer Zeit die Toxizität der filtrierten Tetanuskulturen vernichten kann, was die Hypothese sehr wahrscheinlich macht, dafs ihr wirksamer Stoff ein Ferment ist. Die Übertragung der Tetanusimmunität durch Transfusion des Blutes oder Serums eines immunen Tieres gilt nicht ohne Unterschied für alle Tiere, sondern findet selbst in derselben Tierklasse nur für einige Arten statt. (JPCh. [5.] **23**. 189—92. Februar. [10/1.] Bologna.) PROSKAUER.

Giuseppe Sanarelli, *Über einen neuen Mikroorganismus des Wassers, welcher für Tiere mit veränderlicher und konstanter Temperatur pathogen ist.* Der in einem Trinkwasser zufällig aufgefundene Bacillus wurde wegen des zuerst gelben, dann braunen Aussehens seiner Kartoffelkulturen „*Bacillus hydrophilus fuscus*" genannt. Er wächst gut auf Gelatine unter Verflüssigung derselben, ebenso unter der gleichen Erscheinung auf erstarrtem Serum u. auf Fleischbrühe. Die Stäbchen bewirken auf Glycerinagar zuerst bläuliche Fluoreszenz, welche nach 2—3 Tagen verschwindet und zunächst einer schmutzig-grauen, dann bräunlichen Farbe Platz macht. In das Agar eingedrungene Stäbchen bewirken Gasbildung. Der Bacillus ist bei subkutaner Injektion für Tiere sehr pathogen u. scheint mit dem von Ernst als B. ranicidia beschriebenen Mikroorganismus, welcher als die Ursache der sog. Frühlingsseuche der Frösche angesehen wird, identisch zu sein. Der B. hydrophil. fusc. gedeiht auch über 30° und bewahrt hierbei seine infektiösen Eigenschaften für Warm- u. Kaltblüter. Seine filtrierte Kultur ruft bei ihrer Injektion in gewöhnlichen Dosen keine Vergiftung hervor. (CBk. **9**. 193—99. 222—28. Februar. Siena. Pathol. Inst. der Univ.) PROSKAUER.

Sormani, *Wirkung der Verdauungssäfte auf das Tetanusgift.* Vf. hat an Ratten und Hunden Fütterungsverss. mit Reinkulturen von Tetanusbacillen u. mit Fleisch von Tetanuskadavern angestellt. Die Versuchstiere blieben in allen Fällen, selbst wenn die saure Rk. des Magensaftes durch Natriumdicarbonat beseitigt war, frei von tetanischen Erscheinungen. Daraus zieht Vf. den Schlufs, dafs das Fleisch von an Tetanus gestorbenen Tieren ohne Nachteil genossen werden kann; die Bacillen können den Verdauungskanal pflanzen- u. fleischfressender Tiere durchlaufen, ohne den Tod oder „spezielle" Krankheitserscheinungen hervorzurufen. Die Verdauungssäfte töten oder verändern den Tetanusbacillus keineswegs. Ein Tier kann ungestraft in seinen Magen 10000 mal gröfsere Mengen von tetanogenem Virus einführen, als die ist, welche es bei subkutaner Applikation vertragen kann. Daher erregen die angeführten Thatsachen einigen Zweifel an der Theorie, dafs die Pathogenese u. Symptomatologie des Tetanus von der Resorption giftiger Alkaloide herrühre, welche der Tetanus-

bacillus produziert. Die Fäces von Tieren, besonders von Herbivoren, können ein nicht gleichgültiges Verbreitungsmittel des tetanischen Erregers sein. (Boll. Soc. Med. Chir. Pavia; Z. Fleisch- und Milchhyg. 1890/91. Nr. 2; Hyg. Rundsch. **1**. 217.)
PROSKAUER.

Laurent, *Versuche über die Reduktion der Nitrate durch die Vegetation.* Die Fähigkeit, Nitrate zu reduzieren, besitzen die höheren Pflanzen, sowie die Algen und Pilze in gleichem Maſse wie die Bakterien, denn selbst bei keimenden Samenkörnern u. Wurzelknollen läſst sich das gleiche Vermögen leicht nachweisen. Bei den höheren Pflanzen kommen Substanzen vor, denen die Fähigkeit, Nitrate zu reduzieren, auch nach dem Tode der Zellen innewohnt. Dieselbe kann, wie die alkoh. Gärung, als eine Äuſserung der Lebensthätigkeit aufgefaſst werden, welche im sauerstofffreien Medium andauert. Nach einer früheren Arbeit vermag auch das Sonnenlicht allein, selbst bei mittlerer Intensität, KNO_3, $NaNO_3$ u. $Ca(NO_3)_2$, u. zwar ebenso bei Luftzutritt, wie im luftleeren Raum zu reduzieren. Vf. verfuhr bei seinen Verss. derart, daſs z. B. Getreidekörner durch 1‰ Sublimatlsg. und nachheriges Abwaschen mit sterilem W. von anhängenden Keimen befreit u. in sterilen Röhrchen zur Keimung gebracht wurden. Während derselben wurde eine 1%ige Nitratlsg. zugegeben. Zum Nachweis des Nitrits diente die Naphtylaminrk. bei Ggw. von Sulfanilsäure. Von Bakterien konnte er auſser bei verschiedenen pathogenen, auch bei chromogenen u. anderen reduzierende Wirkungen nachweisen. Dagegen erwiesen sich die streng Aeroben, Bac. subtilis, Tyrothrix tenuis, Bac. mesentericus in Kalbsbouillon mit Zusatz von Nitrat unfähig zur Reduktion, was darauf hindeutet, daſs die Reduktion an das Leben ohne O gebunden sei. Eine der reduzierenden Arten wurde sowohl mit reichlichem, als auch mit sehr beschränktem O-Zutritt gezüchtet u. gab nur in letzterem Falle Reduktion. Diese tritt bei den Bakterien übrigens nur relativ langsam auf, beruht somit nach Vf. nicht auf der Wirkung eines schon vorgebildeten enzymartigen Körpers. (AIP. 1890. Nr. 11; CBk. **9**. 235—36. Februar.)
PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

Georges Linossier, *Aspergillin.* Der schwarze Farbstoff, welchem Aspergillus niger seinen Namen verdankt, läſst sich durch Digestion der Sporen mit schwach ammoniakalischem W. ausziehen u. aus der Lsg. durch Salzsäure in amorphen Flocken fällen. Dieser Farbstoff bietet die gröſste Analogie mit dem Hämatin des Blutes. Über Schwefelsäure getrocknet, bildet das Aspergillin ein schwarzes, in W. u. neutralen Lösungsmitteln überhaupt fast unl. Pulver. Es l. sich dagegen in A. mit etwas Essigsäure u. in selbst sehr verd. Alkalilsgg. oder Lsgg. alkal. reagierender Salze. Die ammoniakalische Lsg. des Aspergillins wird mit Barytwasser gefällt, wie die des Hämatins. Erhitzt man das Aspergillin einige Stunden auf 180°, so wird es in alkal. Fll. unl., ohne daſs sonst eine Veränderung bemerkbar wäre. Die sauren Lsgg. sind braun, in dünner Schicht grün, die alkal. Lsgg. sind braunrot. Die Intensität der Färbung ist hinreichend, um sie bei einer Verdünnung von 1 : 1 000 000 in 18 cm dicker Schicht noch wahrnehmen zu können. Die Unters. der Lichtabsorption mittels des Spektrophotometers von GANG ergab, daſs das Aspergillin alle leuchtenden Strahlen, indes ungleichmäſsig, absorbiert, u. daſs die Absorption vom Rot zum Violett anwächst. Das Absorptionsspektrum zerfällt in drei Teile, in jedem derselben beginnt die Absorption langsam u. steigt am Ende plötzlich an. Zwischen diesen breiten Bändern liegen helle Streifen, der erste etwas vor D, der zweite, bestimmtere, zwischen D u. E.

Beim Erhitzen an der Luft verbrennt das Aspergillin unter Verbreitung eines Horngeruches u. Zurücklassung einer roten Asche von Eisenoxyd. Die ammoniaka-

lische Lsg. des Aspergillins wird am Lichte nicht verändert. Die Lsgg. des Aspergillins werden durch Natriumhydrosulfit reduziert u. werden goldgelb, nehmen aber an der Luft Sauerstoff auf u. erzeugen dadurch wieder die ursprüngliche braune Färbung. Die Ähnlichkeit des Aspergillusfarbstoffes mit dem Hämatin ist so entschieden, daſs Vf. ersteren als *vegetabilisches Hämatin* bezeichnet, u. vielleicht geht mit dieser Ähnlichkeit in chemisch-physikalischer Beziehung auch eine Ähnlichkeit bezüglich der Funktion Hand in Hand. Die Fähigkeit des Aspergillins, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen u. auf reduzierende Substanzen zu übertragen, deutet auf eine respiratorische Funktion in dem vegetabilischen Organismus. Raulin hat gezeigt, daſs die Unterdrückung des Eisens in dem Nährstoffsubstrate von Aspergillus nicht allein das Gewicht der Ernte vermindert, sondern auch, u. zwar im Gegensatze zu dem, was geschieht, wenn man einen anderen Nährstoff entzieht, auch die Entwickelung der Sporen hindert. Hierfür findet Vf. in seinen vorstehenden Mitteilungen die Erklärung. (Cr. **112**. 489—92. [2/3.*].) Sachsse.

O. Löw, *Giftwirkung des destillierten Wassers.* Die hier u. da beobachtete giftige Wirk. des destillierten W. auf Pflanzen rührt von Metallspuren (Cu, Pb, Zn) her, welche aus den Destillationsgefäſsen stammen. Sie läſst sich durch Destillation aus Glasgefäſsen beseitigen. (LJa. **20**. 235. München. Pflanzenphys. Inst.) Sachsse.

E. Schulze, *Verhalten der Lupinenkeimlinge gegen destilliertes Wasser.* Die von Frank beobachtete schädliche Einw. des dest. W. auf Lupinenkeimpflanzen hat Vf. bei seinen Unterss. niemals beobachten können, u. hieraus folgt, daſs ein schädlicher Einfluſs, wenn er beobachtet wird, nur von Verunreinigungen des W. herrühren kann. Die Bemerkungen von Löw (s. vorst. Ref.) geben den Schlüssel zu der Erklärung. (LJa. **20**. 236. Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polytechn.) Sachsse.

Wilfarth, *Stickstoffaufnahme der Pflanzen.* In dem vom Vf. in der Sektion für Agrikulturchemie der Naturforscherversammlung gehaltenen Vortrage behandelt derselbe manche Einwürfe, die den Verss. von Hellriegel u. Wilfarth gemacht worden sind. Die von den Genannten ausgesprochene Ansicht, daſs die Leguminosenknöllchen durch Einw. von Bakterien entstehen, ist allgemein u. selbst von Frank anerkannt worden. Letzterer behauptet dagegen, daſs die Aufnahme des freien Stickstoffes nicht nur auf die infizierten Leguminosen beschränkt sei, sondern daſs alle Pflanzen im Stande sind, freien N aufzunehmen. Diese Frank'schen Verss. sind nicht geeignet die von Hellriegel u. Wilfarth aufgestellten Sätze umzustoſsen, denn es werden unlogische Schlüsse aus ganz unzuverlässigen, analytischen Daten gezogen. Frank beherrscht die Methode der Sandkultur nicht genügend u. es ist ihm nicht gelungen, die richtigen Nährstoffe zu finden. Auch den Vff. ist die Kultur der Lupine erst nach vielen Miſserfolgen gelungen, nachdem sie in dem Ammoniumnitrat das geeignete Nährmittel gefunden. Mit diesem ernährt, werden steril gehaltene Erbsen, Lupinen etc. ebenso üppig und dunkelgrün wie geimpfte Pflanzen. Neuere Versuche ergaben ferner, daſs die Frank'sche Behauptung, nach welcher in Humusböden die Symbiose für die Pflanzen ohne Nutzen sei, durchaus irrtümlich ist. Alle früheren Behauptungen von Hellriegel und Wilfarth können im vollsten Umfange aufrecht erhalten werden. (LVSt. **38**. 322—23. 26/2. [16/9.* 90.] Bremen.) Sachsse.

Th. Bokorny, *Nachweis des Transpirationsstromes in der Pflanze.* Man hat schon oft versucht, den Weg des Transpirationsstromes durch Beimischung eines leicht nachzuweisenden Stoffes zu dem aufzusaugenden W. nachzuweisen. Als den einzigen, allen Anforderungen entsprechenden Stoff empfiehlt Vf. den Eisenvitriol. Derselbe ist in geringen Mengen nicht schädlich, dringt leicht in bewurzelte Pflanzen ein, steigt mit dem Transpirationsstrome schnell empor u. kann in loco nachgewiesen

werden. Die Eisenvitriollösung wird möglichst verd. (1 : 500 bis 1 : 1000) genommen, die Nachweisung erfolgt mit salzsäurehaltigem Ferricyankalium. Bei einem Vers. mit Vicia Faba fand Vf., daſs das Eisen, welches durch die Wurzeln eintreten muſste, schon nach 12 Minuten in der ganzen 36 cm hohen Pflanze vorhanden war, woraus sich eine Geschwindigkeit von 140 cm pro Stunde ergiebt. Nach anderweiten Verss. mit Euphorbia platyphylla ergab sich eine Geschwindigkeit von 47, bez. 64 cm pro Stunde. (Bot. **9.** 1—9. 21/2.) SACHSSE.

L. Butte, *Zerstörung der Glykose im Blute.* Vf. untersuchte, ob gewisse Medikamente im stande sind, die Zers. der Glykose zu vermindern oder zu verstärken, u. das Vermögen des frischen Blutes, den Zucker zu verbrennen, modifizieren. Zusatz von Natriumdicarbonat und Morphin zu frisch aufgefangenem Blute verlangsamt, Curare erhöht die Zers. der Glykose, namentlich ausführlich wurde aber das Verhalten von Baldrianextrakt untersucht. Zu diesem Zwecke wurden 300 g defibriniertes Blut mit 3 g Glykose versetzt, in drei Teile geteilt u. in dem einen Teile der Zucker sofort bestimmt, während der zweite 8 ccm destilliertes W., der dritte 8 ccm Baldrianextrakt erhielt. Bei sofortiger Bestimmung fanden sich im Blute 0,933 g Glykose, in dem nur mit W. versetzten Teile nach 48 Stdn. 0,10 g u. in dem mit Baldrianextrakt versetzten Teile 0,457 g. In dem normalen Blute sind also 0,933—0,10 = 0,833, in dem Baldrianblute nur 0,933—0,457 = 0,476 verschwunden. Der Baldrianextrakt hat also die Fähigkeit des Blutes, Zucker zu zers., bedeutend vermindert. Auch im Körper scheint nach Baldrianinjektionen die zers. Wirkung des Blutes auf Glykose sich zu vermindern. (Cr. **112.** 347—50. [9/2.*].) SACHSSE.

R. Lépine und **Barral,** *Isolierung des glykolytischen Fermentes im Blute.* Vff. beschreiben folgenden Vers.: defibriniertes Blut wird centrifugiert. Das abgegossene Serum hat nur geringe glykolytische Wirkung. Die centrifugierten Blutkörperchen werden mit so viel Salzwasser übergossen, als vorher Serum erhalten worden war u. wieder centrifugiert. Die nunmehr erhaltene Fl. enthält weniger Albumin als das Serum und sehr wenig Zucker. Nach Zusatz von etwas Zucker zeigt sich die glykolytische Eigenschaft der Fl. als sehr beträchtlich. Man wiederholt den Vers. mit dem Salzwasser und erhält nunmehr eine Fl. mit nur sehr wenig Albumin und nur Spuren von Zucker, die aber nach Zusatz von solchem ein noch viel stärkeres glykolytisches Vermögen aufweist, als die erste Salzlösung. Das glykolytische Vermögen der Blutkörperchen zeigt sich dem entsprechend vermindert. Das Resultat der Verss. spricht gegen die Annahme, daſs das glykolytische Vermögen des Blutes als vitale Eigenschaft des Blutalbumins angesehen werden kann und spricht für die Annahme eines löslichen Fermentes. (Cr. **112.** 411—12. [23/2.*].) SACHSSE.

R. Blome, *Beiträge zur Chemie des quergestreiften Muskels.* Unter Leitung von BÖHM untersuchte der Vf., ob die Muskelstarre von einer Veränderung der Menge der N-haltigen Extraktivstoffe oder der freien Säure begleitet ist. Von Katzen und Kaninchen, die durch Strangulation getötet wurden, wurde ein Teil der Muskulatur unmittelbar nach dem Tode, ein anderer erst nach eingetretener Starre verarbeitet. Die Menge der N-haltigen Extraktivstoffe und der Milchsäure erwies sich in beiden Teilen der Muskulatur gleich groſs. Auch bei einer Katze, die acht Tage lang gehungert hatte, lieſs der Säuregrad der Muskeln keine wesentliche Abnahme erkennen. (APth. **28.** 113; Cm. 1891. 147—48.) BODLÄNDER.

E. Salkowski, *Vorkommen von Haematoporphyrin im Harne.* Vf. erhielt drei auffallend dunkelrote Harnproben von weiblichen Kranken, deren Unters. die reichliche Anwesenheit von Haematoporphyrin ergab. Das Vorkommen derselben Substanz, ebenfalls im Harne weiblicher Kranke, ist von anderen noch in drei weiteren Fällen beobachtet worden, und zwar verliefen von den im Ganzen sechs Fällen, die

mit Haematoporphyrinausscheidung verbunden waren, drei letal. Als Ursache der Haematoporphyrinausscheidung sieht Vf., entsprechend einer ihm gegenüber von JASTROWITZ (von welchem Vf. seine drei Proben erhielt) geäußerten Vermutung mit größter Wahrscheinlichkeit den Gebrauch von Sulfonal an. Die abnorme Wirkung ist auf eine individuelle Idiosynkrasie gegen Sulfonal zurückzuführen. (Cm. 1891. 130. 21/2.) SACHSSE.

E. Graubner, *Neuer, aus den Schleimhäuten des Verdauungstraktes darstellbarer Eiweifskörper.* Mit Verss. über die Verdauungswirkung des Extraktes der Dünndarmschleimhaut beschäftigt, machte Vf. die Beobachtung, daſs sich aus demselben auf Zusatz von Chlf. ein Körper feinflockig ausscheidet. Dieser *Muskoalbumin* genannte Körper ist in W. vollkommen unl., doch bildet sich die Unlöslichkeit erst allmählich durch längeren Kontakt mit Chlf. Die trockene, mit W., A. u. Ä. ausgewaschene Substanz ist ein weiſses, in W. u. in k. konz. Natronlauge unl. Pulver, schwer l. in kochender konz. Natronlauge, in k. konz. Salzsäure, sowie Salpetersäure und Essigsäure, dagegen ziemlich ll. in sd. konz. Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure. Man erhält mit der Substanz die Xanthoproteïn-, die Biuret- und die MILLON'sche Rk., mit konz. HCl gekocht schmutzig violette Färbung, mit einigen Tropfen einer verd. alkoh. Lsg. von Benzaldehyd, reichlichem Zusatz von Schwefelsäure u. einem Tropfen schwefelsauren Eisenoxyd beim Erwärmen Blaufärbung. Das Muskoalbumin ist leicht verdaulich. Zus.: N 17,43, C 53,41, H 8,32, P 1,03, S 1,37, O 18,85%. (CPh. 4. 695. 14/2.) SACHSSE.

M. Arthus u. C. Pagès, *Labferment der Milchverdauung.* In einer früheren Mitteilung haben Vff. angegeben, daſs zweierlei Eiweiſssubstanzen in der durch Lab veränderten Milch enthalten sind. Die eine giebt bei 70—80° ein sehr dichtes Gerinnsel, die andere aber gerinnt erst bei 95—100°, das Gerinnsel derselben ist leicht u. flockig. Darauf, daſs die beiden Substanzen die Endprodd. einer Spaltung des Caseïns sind u. nicht die eine aus der anderen hervorgeht, weist die Thatsache hin. daſs man aus derselben Milchmenge durch viel oder wenig Ferment in Ggw. verschiedener Wassermengen u. bei verschiedenen, zwischen 20 u. 45° liegenden Temperaturen dieselbe Käsemenge erhält. Die bei 70—80° koagulierende Substanz nennen Vff. *Caseogen*, dieselbe wird aus ihren Lsgg. wie das Caseïn durch verd. Säuren gefällt. Die zweite Substanz ist die Eiweiſssubstanz des Milchserums, die als *Albumose* bezeichnet wird. Sie wird nicht gefällt durch Essigsäure, Eintragen von NaCl, Durchleitung von CO_2, vollständig aber durch einen Überschuſs von festem Ammonsulfat. Durch Kochen wird dieselbe nur teilweise koaguliert, $CaCl_2$ erhöht die Menge des Gerinnsels, u. zwar um so mehr, je mehr zugesetzt wird. Vff. bezeichnen die koagulierte Substanz als *Hemicaseïnalbumose*. Der Käse entsteht durch Einw. eines Salzes der alkalischen Erden auf das Caseogen. Um nicht verschiedene Vorgänge mit demselben Worte Koagulation zu bezeichnen, soll die Ausscheidung des Caseïns aus der Milch durch eine Säure als Fällung, wenn die Milch in Ggw. einer Säure in der Siedehitze gerinnt, als Koagulation, u. die Einw. des Labfermentes als Caseïfikation bezeichnet werden. Das Labferment ist das Verdauungsferment des Caseïns. (CPh. 4. 717—18. 14/2.) SACHSSE.

Pharmazeutische Chemie.

Neumann Wender, *Die Massoyrinde.* Nach den Berichten von SCHIMMEL & Co., welche aus dieser Rinde ein angenehm gewürzhaft riechendes Öl gewinnen, ist die Stammpflanze dieser Rinde von d'Albertis im südlichen Teile Neu-Guineas gefunden u. von BECCARI als Massoia aromatica beschrieben, während GMELIN die

Rinde als von Cinnamomum Kiamis Nees abstammend erklärt hatte. In den meisten botanischen Werken wird entweder die letztere Pflanze für die Stammpflanze der Massoyrinde angeführt, oder sie wird als unbekannt erklärt. Drei andere Rinden, welche Vf. von Fuchs in Wien erhielt, weichen vollständig untereinander und von dem von Schimmel & Co. bezogenen Material ab. Von Holmes sind ebenfalls drei verschiedene Rinden beschrieben und mit dem Namen Massoy belegt worden. Heckmayer hat dieselben als Prodd. von Cinnamomum Kiamis u. Xanthoneuron u. von Sassafras Goesianum festgestellt. Ihrem anatomischen Baue nach ist die Massoyrinde unzweifelhaft eine Lauracee. Das daraus gewonnene aromatische Ol besitzt einen angenehmen, aromatischen Geruch, der an Gewürznelken u. Muskatnuſs erinnert. Die Rinde enthält ca. 7% äther. Öl von D. 1,04 und K. 200—300°. Es enthält ca. 75% Eugenol. Der in Natronlauge unlösliche Teil des Öles sd. zwischen 210—245° und enthält u. a. auch Safrol. (ZÖA. **45**. 2—5. 1/1. [Dezember 90.] Czernowitz.) Sachsse.

Sanjana. Die von der „Sanjana-Com." gegen alle möglichen Krankheiten angepriesenen Mittel wurden auf Veranlassung des K. Sächs. Landes-Med.-Coll. analysiert. Eine Flasche, bezeichnet als „Sanjana, Specific. Nr. VII", enthielt 196,7 g einer weingelben Fl. von salzig bitterem Geschmacke, schwach alkoh. Geruche u. neutraler Rk. D^{15}. 1,0357. Die Fl. bestand aus 3,89% A., 3,05% Bromnatrium, 3,25% Bromammonium, 0,06% Chinin, 0,05% Farbstoff u. dgl. u. 89,70% W. Eine andere Flasche, mit der nämlichen Bezeichnung, enthielt 212,9 g einer rotbraun gefärbten, trüben Fl., D. 1,0120, von bittersüſsem Geschmacke u. alkoh. Geruche; in der Fl. wurden gefunden 10,31% A., 4,68% Zucker (inkl. 3,15% Rohrzucker), 3,21% Extrakt (frangulinhaltig), 0,09% Asche u. 81,71% W. Die gefundenen 3,21% Extrakt entsprachen ungefähr 10,26% Faulbaumrinde, und die unters. Fl. ist als ein mit A. und Zucker vermischter wässriger Auszug derselben zu betrachten. (IBl. 1890. 268; VNa. **5**. 378.) Proskauer.

Wilhelm Bruns, *Studien über die aromatischen Bestandteile u. Bitterstoffe des Ivakrautes, Achillea moschata.* Das in verschiedenen Monaten gesammelte Ivakraut enthielt: 1. ein äther. Öl, welches eine grünlich gefärbte Fl. von terpentinartigem und an Pfeffermünz erinnernden Geruch besitzt; die ersten Teile des Öles gingen bei 145° farblos über, die Hauptmenge zwischen 190—210°. Die letzten, bei 250° sd. Anteile waren schwach grün gefärbt. Die über 210° sd. Anteile zeigten einen geringeren C-Gehalt, als diejenigen bei 180—210° sd. Dem in gröſster Menge vorhandenen Öle dürfte die Zus. $C_{12}H_{20}O$ zukommen. 2. Einen arom. Körper. Dieser besteht aus einem Weichharze, das noch geringe Mengen eines äther. Öles einschlieſst, vorwiegend aus einer Harzsäure von der Zus. $C_{24}H_{48}O_{10}$. Essigsäureanhydrid u. Acetylchlorid l. das Ivaharz in der Wärme unter Bildung von Acetylderivaten. 3. Es liegt keine Berechtigung vor, in dem Ivakraute zwei Bitterstoffe anzunehmen. Es ist nur ein Bitterstoff vorhanden, welcher von Alkaloidreagenzien nicht gefällt wird, stickstofffrei ist, beim Schmelzen mit Kali kein Phenol, aber Oxalsäure liefert, mit Phenylhydrazin eine gelbe Verb. (F. 199°) eingeht, bei der Oxydation mit roher HNO_3 Zuckersäure bildet u. mit HCl erhitzt die Lävulinsäurerk. giebt. Alle diese Thatsachen sprechen dafür, daſs der Bitterstoff zur Klasse der Kohlehydrate gehöre oder doch derselben sehr nahe stehe, womit auch das Resultat der Elementaranalyse in Einklang steht, welches ein Verhältnis von C : H : O = 1 : 2 : 1 ergab. 4. Die seitherigen Darstellungsmethoden der in W. l. Bitterstoffe, welche in so groſser Anzahl in der Litteratur beschrieben sind, werden nach den vom Vf. gemachten Erfahrungen kaum zu reinen Körpern führen. Bei der leichten Veränderlichkeit des Bitterstoffes ist gerade das Erwärmen beim Eindampfen die Ursache, warum oft in einer Pflanze zwei oder mehr solcher verschiedener Bitterstoffe aufgefunden wurden.

Charakteristisch ist für den Ivabitterstoff seine Fähigkeit, mit den Oxyden der alkal. Erden, spez. mit Baryt, Verbb. einzugehen, sowie sein Verhalten zu Phenylhydrazin u. schließlich seine Fähigkeit, reduzierende Zuckerarten u. Zuckersäure zu bilden. (Sitzungsber. der Physik. Med. Societät. Erlangen. 1890. 22. Heft. 1—16.) PROSK.

Friedrich Ölze, *Beiträge zur chemischen Kenntnis der Familie der Ericaceen, speziell der Preifselbeere, Vaccinium vitis idaea.* Die Blätter der Preißelbeere enthalten Weinsäure in geringer Menge, Äpfelsäure u. Invertzucker. Die Früchte enthalten neben Citronensäure vorwiegend Äpfelsäure. Der Säuregehalt nimmt mit zunehmender Fruchtreife ab. In den ersten Reifestadien, solange die Früchte noch grün sind, enthalten dieselben neben Invertzucker auch Rohrzucker, später nur Invertzucker. Der Zuckergehalt nimmt mit zunehmender Fruchtreife zu. Das in den Blättern gefundene Vacciniin (CLAASSEN 71. 66) erwies sich als identisch mit Arbutin. Das Wachs der Blätter ergab einen A., F. 55° C., ferner Cerylalkohol, $C_{27}H_{56}O$, F. 79°, Miricylalkohol, $C_{30}H_{62}O$, F. 85°, Cholesterin, $C_{26}H_{44}O$, F. 145°, Myristinsäure, F. 52,8°, Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, F. 61,5°, Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, F. 79°, Melissinsäure, $C_{30}H_{60}O_2$, F. 87°. Ein Teil der Cerotinsäure ist in freiem Zustande darin enthalten, während die übrigen Bestandteile als Ester vorliegen. Bei der Darst. des Wachses wurde noch ein aldehydartiger Körper von der proz. Zus. C_3H_6O und Hydrochinon, welches letztere wohl von der Zers. des Arbutins herstammt, beobachtet. (Sitz.-Ber. Physik. Med. Soc. Erlangen. 1890. 22. Heft. 17—42.) PROSKAUER.

Weiss, *Über die Bereitung von Kollodium.* Nach der Vorschrift der Pharm. Germ. III. ist es Vf. nie gelungen, eine tadellose Kollodwolle zu erhalten, welche sich ohne weiteres in der vorgeschriebenen Menge Ä. u. A. ohne Rückstand löste; im günstigsten Falle erhielt er eine Kollodwolle, die nach Mazerieren mit der betr. Menge Ä. u. A. sich so weit gelöst hatte, dafs nach mehrwöchentlichem Stehen $^3/_4$ der Fl. klar abgegossen werden konnte. — Vf. stellt zur Abhilfe dieses Übelstandes, genau den Vorschriften der Pharm. folgend, übernitrierte Cellulose dar u. mazeriert dieselbe mit offizineller NH_3-Fl. 24 Stdn. lang, drückt aus u. wiederholt diese Prozedur mit neuer NH_3-Fl. nochmals 24 Stdn. lang, wäscht die Kollodwolle bis zum Verschwinden des NH_3-Geruches aus, trocknet u. löst in der Mischung von Ä u. A. Die Kollodwolle nimmt durch die Behandlung mit NH_3 zwar einen Stich ins Gelbe an, die Lsg. derselben ist aber so gut wie farblos u. entspricht allen Anforderungen. Auch durch mehrjähriges Lagern unbrauchbar gewordene Kollodwolle konnte durch das NH_3-Verfahren regeneriert werden. (PZtg. 36. 113. Falkenberg O/S.) HEFELM.

G. Pointet, *Zusammensetzung des Calciumdiphosphats.* Es handelt sich hierbei um ein zu therapeutischen Zwecken verwandtes Präparat $CaH_4(PO_4)_2$, von welchem Vf. nachweist, dafs es nicht immer von konstanter Zus. in den Handel kommt, sondern je nach seiner Darst. ein etwas verschiedenes Verhältnis zwischen CaO u. P_2O_5 hat. (BPar. [3.] 5. 254—56. 20/2.) SACHSSE.

Albert Link, *Der Gehalt der entfetteten Watte an Fettsäuren.* Um der bereits entfetteten Watte wieder eine gröfsere Festigkeit u. Elastizität zu geben u. ihr einen „knirschenden Griff" zu erteilen, erhält sie einen Fettsäurezusatz. Sieben verschiedene Proben enthielten 0,60, 1,15, 0,59, 0,65, 0,56, 0,502 u. 0,803°/₀, eine als Kollodiumbaumwolle bezeichnete Watte 0,63°/₀ Rückstand von äther. Auszuge, welcher die Eigenschaften sauren Fettes besafs. Die Baumwollgewebe, die zu Verbandstoffen dienen, wie Mull u. Cambric, scheinen neben Fetten auch mit kautschukartigen Stoffen behandelt zu werden. Der Harzgehalt ist ein sehr geringer u. kann vorläufig, bis es der Technik gelingt, auch diesen zu entfernen, nicht beanstandet werden. Nach Mitteilungen aus technischen Kreisen wird die entfettete Watte nach dem Auskochen mit Lauge u. darauffolgendem Chlorbade in ein Seifenbad u. hinterher in ein

Säurebad gebracht, um die unbeständigen Verbb. des Chlors mit der Wattesubstanz zu entfernen u. damit der Rückbildung gelblich gefärbter Watte, also dem Unansehnlichwerden, vorzubeugen. Thatsächlich verlieren auch die Watten, wenn ihnen durch A. der Gehalt an Fettsäuren entzogen ist, die Festigkeit u. Elastizität. Für Verbandstoffe ist dieser Gehalt an Fettsäuren beeinträchtigend u. sogar zu verwerfen. Es wird erforderlich sein, daſs auch das Arzneibuch diese Frage regelt, u. daſs vorgeschrieben wird, daſs 20 g Watte, mit Ä. erschöpft, nach dem Verdunsten des letzteren u. Trocknen des Rückstandes bei 80° höchstens 0,03 g an in Ä. l. Stoffen enthalten. (PCH. **32.** 101—4. 19/2. [Dez. 1890.] Berlin.) PROSKAUER.

M. Hargreaves, Preston, *Verbesserungen in Desinfektionsmitteln und Antisepticis und in desinfizierenden oder antiseptischen Seifen.* Durch Behandlung von Carbol- oder Cresylsäure, Pflanzenteer etc. mit Chlor, Chlorkalk oder Alkalihypochloriten in Ggw. von W. werden *Chlorphenole*, bezw. deren Salze dargestellt u. mit Sand, Sägespänen etc. vermischt als Desinfektionspulver oder in Seife imprägniert, als desinfizierende Seife verwandt. (EP. 18460. 19/11. 89.; JSI. **10.** 61.) BODL.

Technische Chemie.

Gips fester zu machen. Es ist eine allbekannte Thatsache, daſs ein Zusatz von 2—4% fein gepulverter Eibischwurzel zum Gips das Erhärten desselben verlangsamt. Wenn der Zusatz der gepulverten Eibischwurzel aber auf 8% erhöht wird, so kann man das Setzen des Gipses noch weiter verzögern und die Masse härter machen. Solch' eine Masse vermag man dann, so lange sie noch weich ist, auszuwalzen, kann sie um Glasröhren winden, Platten daraus fertigen, die keine Risse erhalten etc. Fügt man der Masse Farbe zu, so läſst sich mit ihr eine schöne dauerhafte Nachahmung von Marmor gewinnen. Auch können die Platten oder die daraus geformten Ziegel und dergl. nach dem Trocknen beliebig angestrichen oder bemalt, poliert oder gefirnist werden. (Gwbbl. aus Württ.; BIGw. **23.** 119.) ARENDT.

L. Magnier de la Source, *Verbindungsform der Schwefelsäure in den gegipsten Weinen.* Nach ROOS u. THOMAS (**90.** II. 931) enthält ein gegipster Wein in keinem Falle K-Disulfat. Vf. glaubt dagegen, daſs ein vollständig gegipster Wein dieses Salz immer enthalten muſs, da bei der Ausscheidung von Weinstein dem neutralen Sulfat Kalium entzogen werden muſs. Um freie Schwefelsäure in einem Weine zu finden, haben ROOS und THOMAS ein indirektes Verfahren angegeben, während von dem französischen Gesundheitsamte die vollständige Unters. der Asche empfohlen wird. Letztere Methode ist vorzuziehen. (Cr. **112.** 341—43. [9/2.*].) SACHSSE.

Bleiweiſsfarbe. Man hört oft darüber klagen, daſs die jetzige Bleiweiſsfarbe gegenüber der früheren nicht mehr dieselbe Deckkraft u. Haltbarkeit besitzt. Man ist geneigt, dies der veränderten Methode in der Bleiweiſsfabrikation zuzuschreiben. An dieser Verschiedenheit trägt jedoch nicht das Bleiweiſs die Schuld, sondern erstens das Leinöl u. zweitens die Zubereitung der Bleiweiſsfarbe aus Leinöl und Bleiweiſs. Früher wurde das Leinöl kalt gepreſst u. dadurch ein sehr reines Öl erhalten. Heute preſst man zur Vermehrung der Ausbeute heiſs u. erhält ein unreineres, schlechteres Öl. Früher wurde das Bleiweiſs trocken mit Leinöl oder Leinölfirnis feinst verrieben, was allerdings viel Arbeit u. Zeit erforderte, aber auch ein vorzügliches Prod. lieferte. Heute wird gröſstenteils das Bleiweiſs feucht als Nd. mit dem Öl verrührt, wobei dann das Öl sich mit dem Bleiweiſs verbindet, u. der gröſste Teil W. abgeschieden wird. Die Farbe wird dann allerdings noch etwas wasserhaltig bleiben und nicht so gut decken, als die aus trockenem Bleiweiſs und Leinöl verriebene. (Dekorationsmaler; BIGw. **23.** 119.) ARENDT.

Über Erdöltrübung. Die sich im Erdöl, auch im raffinierten, wenn auch anfangs wasserklar, öfters einstellende Erdöltrübung rührt nach Dr. A. Veith von der Gegenwart organischer u. sulfosaurer Salze her, welche sich bei der Reinigung mit Schwefelsäure bilden und sich dann später ausscheiden. Nach den Verss. von Veith kann durch Behandlung des mit Schwefelsäure raffinierten Öles mit Lauge die Trübungserscheinung vermieden werden. (Dekorationsmaler; BlGw. **23.** 119.) Arendt.

Brauburger, *Unterscheidung des Harzlacks vom Kopallack.* Der Wert eines Lackes wird hauptsächlich bedingt durch die Beständigkeit seines festen Zusammenhaltes auch nach der vollständigen Trocknung; schlechte Lacke werden beim Trocknen rissig, werden dadurch unansehnlich u. zum Abspringen geneigt. Den besten, aber auch teuersten der gangbaren Lacke kennen wir in dem aus Kopal hergestellten; dieser bildet häufig den Gegenstand der Verfälschung durch andere, minderwertige Harzsorten, welche im allgemeinen unter der Bezeichnung Kolophonium zusammengefaſst werden. Um deren Ggw. im Kopallack zu erkennen, empfiehlt Vf. die Berücksichtigung folgender Gesichtspunkte: Man streiche den fraglichen Lack auf eine reine Glasscheibe u. fahre, nachdem er trocken, mit der Spitze des Mittelfingers rasch u. mit leichtem Druck etwa eine Minute lang hin und her, wodurch Harzlack sich als weiſses Pulver abreiben lassen wird. Es kommt dies daher, daſs Harzlacke nur einen geringen Zusatz von Ölfirnis vertragen. Es giebt zwar auch Kopallacke, welche sich auf vorbeschriebene Weise wegen zu geringen Ölgehaltes abreiben lassen, doch vertragen Kopallacke, wenn sie aus richtigem Material fabriziert werden, einen späteren Zusatz mit kaltem, gut trocknendem Ölfirnis, trocknen infolge dessen allerdings etwas langsamer, jedoch zuversichtlich hart. Gewöhnlich aber werden Kopallacke so fett fabriziert, als es nur angeht, nur daſs der Trockenprozeſs sich nicht zu lange hinzieht. Harzlacke sehen gewöhnlich heller und flüssiger aus, als billigere Kopallacke. Wenn ein Lack, normal aufgetragen u. gut verstrichen, läuft, so ist mit Sicherheit anzunehmen, daſs derselbe Harz (Kolophonium) enthält. (Bad. Gew.-Ztg.; IBl. **28.** 93.) Arendt.

Léo Vignon, *Färbung der Baumwolle.* Durch Erhitzen von Baumwolle mit ammoniakalischem Chlorcalcium hat Vf. eine stickstoffhaltige Celluloseverb. mit 1,05—2,86% Stickstoff erhalten, welche Farbstoffe aus sauren Lsgg. in beträchtlichen Mengen fixiert. (Cr. **112.** 487—89. [2/3.*].) Sachsse.

Rudolf Hefelmann, *Chloride im Papiere.* C. Wurster (**88.** 621) hatte gezeigt, daſs neutrale oder basische schwefelsaure Thonerde allein oder im Vereine mit tierischem Leim keinen schädlichen Einfluſs auf Papier ausübt, daſs aber schwefelsaure Thonerde bei gleichzeitiger Ggw. von Chloriden (NaCl, $CaCl_2$) besonders bei höherer Temperatur ätzend wirkt. — Zum Verpacken von Metallwaren werden daher chloridhaltige Papiere verworfen. Konzeptpapiere, welche an mehreren Stellen ein Auslaufen der Tinte zeigten, waren frei von freiem Cl, enthielten dagegen in allen Fällen deutliche Spuren von $CaCl_2$ infolge unzureichenden Auswaschens nach der Bleiche mit Chlorkalk. Weiterhin beobachtete Vf. in zwei Fällen, daſs chloridhaltige Papiere ein Zurückgehen der Schwefelbleiche weiſser oder hell gefärbter, vorher gebleichter Wollen, namentlich beim Transporte in Tropenländer bewirkten. Die Chloride werden von der schwefels. Thonerde zers., die aus dem gebildeten $AlCl_3$ frei werdende HCl treibt die SO_2 aus der losen Verb. mit der Wollfaser aus, so daſs der natürliche gelbe Farbstoff der Wolle als gelbe Flecke auf der weiſsen oder hell gefärbten Wolle in Erscheinung tritt. Chloridhaltige Packpapiere für gebleichte Wollwaren sind demnach, namentlich bei Ggw. höherer Temperatur, wie z. B. tropischer Wärme, zu beanstanden. — Zum *Nachweise* des $CaCl_2$ in Papieren extrahiert man einen Bogen des klein geschnittenen Papieres mit ½ l absoluten A. 2—3 Stdn., verdampft das alkoholische Extrakt, zieht den Rückstand mit h. W. aus, filtriert vom

Harze ab und prüft das Filtrat auf Ca u. Cl. (Pap. 15. 1302. Leipzig. Laborat. des Vfs.) HEFELMANN.

Robert Irvine, *Verdichtung der Kohleteilchen im Rauche.* Bewegt man eine Glasplatte über eine rauchende Flamme, u. untersucht den entstehenden schwarzen Beschlag bei starker Vergröfserung u. Mikr., so erhält man das Bild, (Fig. 44). Jedes Kohleteilchen ist mit einer Aureole von fl. Kohlenwasserstoffen umgeben, durch welche es in der Luft suspendiert bleibt, und welche verhindert, dafs bei ruhiger Luft die einzelnen Teilchen sich zusammenballen u. niederfallen. Bewegt man aber die Luft, sei es durch elektrische Ströme, wie es der Vf. früher (89. II. 220) angegeben hat, oder durch mechanische Mittel, so kleben die Kohleteilchen aneinander u. fallen zusammen zu Boden. Versuche in dieser Richtung ergaben, dafs eine vollkommene Reinigung der Rauchgase durch Bewegung mittels Kornreinigungsmaschinen leicht gelingt. Zweifelhaft bleibt es allerdings, ob die Entfernung der Kohleteilchen aus dem Rauch ohne grofse Umwälzungen in der Anlage der Häuser und Fabriken durchgeführt werden kann. Ein sicheres Mittel, um die Rauchbelästigung u. den enormen Schaden, der durch das Entweichen wertvollen Brennstoffes entsteht, zu vermeiden, wäre die allgemeine Einführung rauchloser Brennstoffe, also von Kokes oder Gas. Ein anderes Mittel wäre, nur solche Öfen zu verwenden, bei welchen die frische Kohle von unten zugeführt wird u. die oberste aus glühenden Kohlen bestehende Schicht ohne Rauch nur zu CO_2 u. W. verbrennt. Bei der gewöhnlichen Art der Feuerung wird die frisch aufgeworfene Kohle zuerst erhitzt u. die Destillationsprodd., namentlich KW-stoffe entweichen in die Atmosphäre u. versetzen dieselbe gleichsam in einen emulsionsfähigen Zustand (emulsify), wodurch sie den Kohlenstoff suspendirt zu erhalten im Stande ist, der sich bei der zweiten Periode der Verbrennung, der mit leuchtender rufsender Flamme, zusammen mit KW-stoffen entwickelt. Erst in der dritten Periode, der des ruhigen Glühens, findet eine vollkommene Verbrennung statt u. die Öfen müfsten so eingerichtet sein, dafs die ruhig glühenden Kohlen immer die oberste Schicht einnehmen. Bei dem jetzigen Zustande aber bleibt die ganze M. des unverbrannten Kohlenstoffs u. die noch gröfsere der KW-stoffe in der Luft schweben. Der Regen vermag die Atmosphäre nicht zu reinigen, weil er die mit KW-stoffen bekleideten Kohleteilchen nicht benetzt; nur der Wind u. vielleicht auch starke elektrische Entladungen bewirken eine zeitweilige Reinigung. — Den jährlichen Verlust an Kohlenstoff durch den Rauch berechnet MACAULEY für England auf 45 Millionen Tonnen von einem Preise von $15^3/_4$ Mill. Pfund an der Grube. (JSI. 9. 1110—12. Glasgow and Scottish Section. Edinburg. [2/12.* 90.].) BODLÄNDER.

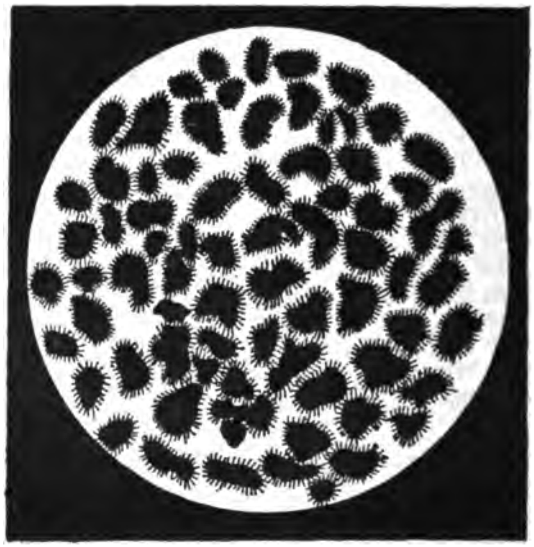


Fig. 44.

Rudolf Hefelmann, *Über das Ammonin.* Trotzdem das Ammonin seitens KAYSER (BIGw. **21.** 497), ZIRNITÉ (ChZ. **12.** 1360) u. FRÜHLING (**89.** I. 559) die gebührende Abfertigung erfahren hatte, wird dasselbe neuerdings für Verwendung in der Textilindustrie u. der Papierfabrikation (vergl. HAUSSNER **91.** I. 440) empfohlen. Die Analyse zweier gleichzeitig entnommener Proben lieferte nachstehende Zus.: 6,60, 5,35% W.; 7,97, 8,21% NaCl; 15,78, 14,94% Na_2CO_3; 1,74, 1,61% Na_2SiO_3; 35,43, 31,30% CaO (als Silikat); 7,28, 8,30% $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ (als Silikat); 23,04, 22,08% SiO_2, 7,50% $CaCO_3$; 2,07, 1,73% CaS. Der wirksame Bestandteil der Ammoninflotte, „krystallisiertes Ammoniumsulfhydrat", war weder in der wss. Lsg., noch im unl. Rückstande nachzuweisen. Die wss. Lsg. enthielt nur Spuren S, nämlich 0,002%. Die wirksamen Bestandteile der Ammoninflotte sind lediglich Na_2CO_3 u. Wasserglas. Aus der Vergleichung aller bisher veröffentlichten Analysen geht hervor, daſs eine weitere Verschlechterung des Präparates durch ca. 8% NaCl neuerdings eingetreten ist. — Vf. schlieſst sich den Urteilen KAYSER's, ZIRNITÉ's und FRÜHLING's an. (Centralbl. f. d. Textilind. **21.** 494. Leipzig. Laboratorium des Vfs.)
HEFELMANN.

Rudolf Jahoda, *Über die Veränderlichkeit des Gerbstoffgehaltes in einigen Gerbmaterialien.* Die bekannte Thatsache, daſs viele Gerbmittel, im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, O absorbieren, hat Vf. hauptsächlich im Hinblick auf die LÖWENTHAL'sche u. gewichtsanalytische Methode der Gerbstoffbestimmung an den gebräuchlichsten Gerbematerialien unters. Wie zu erwarten stand, wurde die erstere Methode in vielen Fällen mehr beeinträchtigt als die letztere, nichtsdestoweniger stellten sich nach der gewichtsanalytischen Methode auch erhebliche Differenzen heraus. Bei Fichtenrinde sank der Gerbstoffgehalt nach LÖWENTHAL von 6,65% auf 2,29%, also um $^2/_3$, nach der Gewichtsanalyse von 9,27% auf 6,40%, demnach nur um $^1/_3$ herab. — Die Abnahme des Gerbstoffgehaltes, welche der Dauer der Einw. des O proportional ist, geht indessen nur bis zu einer gewissen Grenze, um von da ab konstant zu bleiben. Fichtenrinde, welche im frischen Zustande 6,65% (LÖWENTHAL) u. 9,27% (Gewichtsanalyse) Gerbstoff zeigte, ergab nach 8 Tagen 4,12%, bez. 8,30%; nach 14 Tagen 2,35%, bez. 6,40%, nach 30 Tagen 2,29%, bez. 6,40%. Eichenrinde und Quebrachoholz zeigten keinerlei Veränderung, Eichenholz dagegen eine geringe Abnahme. Eine starke Abnahme lieſsen erkennen Knoppern, Dividivi und Valonea, eine geringere Cayotarinde, Myrobalanen, Galläpfel u. Sumach. (ZAng. 1891. 104—5.)
HEFELMANN.

E. Valenta, *Künstlicher Asphalt.* Die natürlich vorkommenden Asphalte zeichnen sich durch einen Gehalt an Schwefel aus, welcher zwischen 1—10% variiert. Nur wenige seltenere Asphaltsorten machen hiervon eine Ausnahme. KAYSER (Untersuchung über die natürlichen Asphalte, Nürnberg 1879) war der erste, welcher auf diesen Umstand aufmerksam machte u. nähere Daten über die Zusammensetzung des syrischen Asphaltes gab. Nach den Unterss. des Genannten besteht der syrische Asphalt aus drei Harzen, von denen das eine in A., das zweite in Ä. u. der Rest in Chlf. vollkommen löslich ist. Diesen Harzen kommt eine Zus. zu, welche den Formeln $C_{32}H_{46}S$, $C_{64}H_{92}S_3$ u. $C_{32}H_{42}S_2$ entspricht.

Alle diese drei Harze sind lichtempfindlich. Die ersteren aber in bedeutend geringerem Maſse als das in Chlf. lösliche Harz, von welcher Eigenschaft bei der Zinkätzung auch Gebrauch gemacht wird, indem man sich aus dem rohen Asphalt dieses Harz herstellt u. es zum genannten Zwecke verwendet. Da nun die wenig Schwefel enthaltenden Asphaltharze die Eigenschaft der Lichtempfindlichkeit in nur geringem Maſse besitzen, lag die Vermutung nahe, daſs bezüglich der Empfindlichkeit der Asphalte gegen die Einw. des Sonnenlichtes der Schwefelgehalt derselben eine Rolle spiele. Wenn man gewöhnliches Kolophonium schmilzt und in das geschmolzene Harz Schwefel einträgt, löst sich dasselbe zu einer klaren M.

Erhitzt man das Gemisch nun bis 180° C., so tritt Gasentwickelung auf, die M. bräunt sich, beginnt zu schäumen u. entwickelt mit steigender Temperatur immer gröfsere Mengen Schwefelwasserstoff. Bei ca. 250° C. geht die Gasentwickelung gleichmäfsig vor sich, die M. wird endlich tief braunschwarz, u. die Gasentwickelung hört auf. Das im Tiegel bleibende Harz ist fast schwarz, schwefelhaltig, pechartig u. zeigt Eigenschaften, welche denen des syrischen Asphaltes sehr ähnlich sind. Es löst sich nämlich fast nicht in A., dagegen sehr leicht in Chlf. u. Benzol. Die Benzollösung des in beschriebener Weise aus Kolophonium dargestellten künstlichen Asphaltes ist braun gefärbt und hinterläfst, in dünnen Schichten auf Glas oder Asphalt aufgegossen, beim Eintrocknen eine feste Lackschicht. Dieselbe zeigt merkwürdigerweise eine auffallende Lichtempfindlichkeit, und zwar ungefähr im selben Mafse wie der syrische Asphalt, welcher, wie bereits angedeutet, in der Photographie zu heliographischen Metallätzungen verwendet wird.

Belichtet man nämlich eine mit oben beschriebenem Lacke aus künstlichem, aus Kolophonium dargestellten Asphalte überzogene Metallplatte (Zink) unter einem Negativ im direkten Sonnenlichte durch $^1/_2$—3 Stunden, so verändern die belichteten Stellen ihre Farbe ein wenig und werden gleichzeitig in Terpentinöl unlöslich, so dafs man auf diese Art das Asphaltbild entwickeln kann. Dasselbe könnte daher in bekannter Weise zu Ätzungen verwendet werden, scheint jedoch geringere Widerstandsfähigkeit gegen Ätzflüssigkeiten zu besitzen wie der syrische Asphalt. Immerhin ist die Herstellung eines lichtempfindlichen asphaltähnlichen Harzes aus dem so gut wie unempfindlichen Kolophonium als eine interessante Erscheinung zu bezeichnen, welcher bisher kein analoger Fall zur Seite steht.

Weitere Verss. über Herstellung lichtempfindlicher Prodd. aus anderen Harzen, eventuell Steigerung der Lichtempfindlichkeit natürlicher Asphalte durch Behandeln derselben mit Schwefel sind im Gange, und hofft Vf., demnächst darüber berichten zu können. (Sep. v. Vf.) Arendt.

Patente.

Th. C. Sanderson, Minas do Corgo bei Lixa, Oporto, Portugal. — *Trennung von Gold und Antimon.* Behufs Gewinnung eines geeigneten Elektrolyten in Gestalt einer gegen viel Wasser beständigen Antimonchloridlösung wird die sogenannte Antimonbutter in einer mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten stark konzentrierten Lauge von Kochsalz oder Chlorkalium oder Chlorammonium gelöst. In den auf diese Weise dargestellten Elektrolyten werden goldhaltige Antimonplatten als Anoden eingehängt. Beim Durchleiten des Stromes werden letztere allmählich aufgelöst, das Antimon wird auf den Kathoden elektrolytisch niedergeschlagen, während die Goldteilchen niedersinken. Dieselben werden von Zeit zu Zeit aus den Bädern entfernt u. zusammengeschmolzen. (Pbl. 11. 1009. DRP. 54219. 26/2. 90.)

E. de Cuyper, Peronnez-les-Binche. — *Aufarbeitung der bei der Kupfergewinnung durch Chlorierung entstehenden Mutterlaugen.* Bei dem im Hauptpatente beschriebenen Verfahren bildet das Natronsulfat das der Menge nach wichtigste Produkt in dem von dem Verfahren der Kupfergewinnung mittels Chlorierung herrührenden Mutterlaugen.

Um das Natronsulfat zu gewinnen, wird die Lauge auf ungefähr 3° unter Null abgekühlt, bei welcher Temperatur das betreffende Salz vollkommen auskrystallisiert, während die vorhandenen Chlorverbindungen (Fe_2Cl_6, $ZnCl_2$, NaCl etc.) bei 10° unter Null noch nicht erstarren sollen. Um letztere zu gewinnen, wird daher nach Entfernung des Natronsulfates die Lauge vollständig eingedampft und der verbleibende Rückstand geglüht, so dafs beim Lösen reines festes Eisenoxyd zurückbleibt, während $ZnCl_2$ in Lösung geht u. durch Kalkmilch gefällt wird. (Pbl. 11. 984. DRP. 54131. 20/12. 89.)

L. Petit-Devaucelle, Paris. — *Darstellung von Aluminiumlegierungen.* Zur Darstellung von Aluminiumlegierungen wird Schwefelammonium mit einer aus zwei Metallen bestehenden Legierung zusammengeschmolzen. Das eine dieser Metalle scheidet dann wegen seiner gröfseren Verwandtschaft zum Schwefel das Aluminium ab, während das andere das reduzierte Metall in sich aufnimmt u. die gewünschte Legierung bildet. Bei der Herstellung von Aluminiumbronze wird beispielsweise eine Legierung von Kupfer u. Zink mit Schwefelammonium zusammengeschmolzen, wobei sich dann Schwefelzink u. die genannte Bronze bilden. (Pbl. **11**. 984. DRP. 54132. 22/12. 89.)

R. E. Green, Southall, England. — *Darstellung von Aluminium oder Aluminiumlegierungen.* Aluminiumfluorid oder Aluminiumnatrium-, bezw. Kaliumfluorid werden im Gemisch mit Kieselsäure oder Alkalisilikaten unter eventuellem Zusatz von Metallen bei Glühhitze in einem Strome von Kohlenwasserstoffen behandelt. Bei Anwendung von Kryolith und Sand soll sich das Endresultat durch folgende Gleichung ausdrücken lassen:

$$2(Al_2F_6.6NaF) + 4SiO_2 + 16H = 2Al_2 + 4Na + 4(SiF_4.2NaF) + 8H_2O.$$

Damit die Kohlenwasserstoffe die Schmelze besser zu durchdringen vermögen, werden die Rohmaterialien mit gepulverter Kohle gemischt. (Pbl. **11**. 984. DRP. 54133. 25/12. 89.)

L. Dienelt, Hamburg. — *Darstellung einer Metalllegierung.* Behufs Herstellung einer Legierung von homogenem Gefüge wird eine bestimmte Menge Kupfer (ca. 50 %) einer bestimmten Menge vorher geschmolzenen Nickels (ca. 6 %) zugesetzt. Nachdem diese beiden Metalle sich legiert haben, bringt man dann in das flüssige Metallbad noch annähernd 10 % Blei, 32 % Zink u. 2 % Zinn. Es wird also nicht, wie bei der Herstellung des Neusilbers, das Nickel in das flüssige Kupfer eingesetzt, sondern umgekehrt das Kupfer dem bereits dünnflüssigen Nickel zugefügt, wodurch eine bessere Mischung der einzelnen Teile der Komponenten bewirkt und infolge dessen der oben genannte Zweck erreicht werden soll. (Pbl. **11**. 1008—9. DRP. 54216. 8/1. 90.)

I. A. F. Bang u. **M. Ch. A. Ruffin**, Paris. — *Entzinnung von Weifsblech.* Bei der Entzinnung von Weifsblech durch Natron oder Kalilauge hört die Wirkung der letzteren infolge der Entwickelung von Wasserstoff auf der Oberfläche des Zinns bald auf. Um die Einw. der Lauge aktiv zu erhalten, wird Sauerstoff in Form von atmosphärischer Luft in feinverteiltem Zustande durch die Lauge geleitet. Behufs Ausführung dieses Verfahrens wird auf dem Boden des Entzinnungsgefäfses eine mit vielen engen Löchern versehene Rohrschlange angebracht, welche mit einem Gebläse in Verb. steht. (Pbl. **11**. 1008. DRP. 54136. 5/2. 90.)

Badische Anilin und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rhein. — *Darstellung von roten substantiven Farbstoffen aus o-m-Tolidin und m-Methylbenzidin.* Das o-m-Tolidin (Schultz, Ber. d. d. chem. Ges. **17**. 471) liefert nach dem Diazotieren mit Naphthionsäure einen substantiven gelbroten Farbstoff, was bei der m-Stellung der einen Methylgruppe nicht zu erwarten war. Auch ein anderes m-substituiertes Homologes des Benzidins, das Mono-m-methylbenzidin, liefert mit Naphtionsäure einen roten Baumwollfarbstoff. Letzteres wird in folgender Weise dargestellt: Aus dem aus Diazobenzolchlorid und o-Toluidin erhaltenen Amidoazobenzoltoluol wird durch Diazotieren u. Erwärmen in alkohol. Lsg. die Amidogruppe abgespalten; das entstehende Azobenzoltoluol wird reduziert und zu Mono-m-methylbenzidin umgelagert. (Pbl. **11**. 1003. DRP. 54599. 22/3. 89.)

H. D. Kendall, Lowell, V. St. A. — *Darstellung eines braunen Farbstoffes aus Dinitroresorcin.* 3 Tle. Dinitroresorcin in Teigform mit einem Wassergehalte von etwa 25 % werden in einem mit Rührwerk versehenen Gefäfse mit einer Lösung von (1 Tl.) hydroschwefligsaurem Natrium versetzt. Unter beständigem Rühren tritt eine Reaktion ein, wodurch die Temperatur der Masse auf 57° steigt, welche bestehen bleibt, bis die Reaktion nach etwa 1 Stunde beendigt ist. Die resultierende, den neuen Farbstoff enthaltende Flüssigkeit hat eine rötlich braune Farbe. Der Farbstoff ist sowohl in W. als auch in A., schwach sauren u. alkal. Lösungsmitteln löslich. (Pbl. **11**. 1003. DRP. 54615. 6/6. 89.)

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning. Höchst a. M. — *Darstellung schwarzer Farbstoffe aus Amidoflavopurpurin und Amidoanthrapurpurin.* Ein in Wasser unlösliches Salz von Nitroflavo-, resp. Nitroanthrapurpurin wird mit alkalischen Reduktionsmitteln erwärmt, bis die rote Farbe desselben in die schwarze der Amidoverbindung übergegangen ist. Die mittels Salzsäure ausgeschiedene freie Amidoverbindung wird in Schwefelsäure gelöst u. mit Glycerin u. Nitrobenzol versetzt. Nach 8stünd. Erwärmen auf 110° wird die Schmelze in kaltes W. gedrückt u. das abgeschiedene schwefelsaure Salz durch Waschen mit W. in freie Base und Säure zerlegt. Um das Chinolin rein zu erhalten, stellt man aus dem Rohprodukt die leicht lösliche Disulfitverbindung dar und fällt aus dieser das Chinolin mit einer Mineralsäure aus. Die neuen Farbstoffe unterscheiden sich vom Alizarinblau durch ihre grauen bis schwarzen Färbungen. (Pbl. **11**. 1003. DRP. 54 624. 11/4. 90.)

E. Jacobsen, Berlin. — *Darstellung neutraler Thiole.* Die nach dem Verfahren des Patentes Nr. 38 416 geschwefelten ungesättigten Kohlenwasserstoffe (Thiole) werden mit Schwefelsäure von 1,844 spez. Gew. u. von 81,90 % SO_3-Gehalt behandelt, in W. gelöst und durch Dialyse gereinigt. Durch Eindampfen des auf diese Weise gereinigten Thiols bei einer 70° C. nicht übersteigenden Temperatur oder im Vakuum wird ein trockenes, nicht hygroskopisches Präparat erhalten. (Pbl. **11**. 1000. DRP. 54 501. 18/4. 89.)

A. Kossel und **K. Obermüller**, Berlin. *Verseifung von Fettsäureestern durch Natriumalkoholat oder durch metallisches Natrium in Gegenwart von Alkohol.* Die Verseifung findet bei gewöhnlicher Temperatur schnell u. vollständig statt, wenn man eine Lsg. von Fett, Wollfett, Walrat, chinesischem Wachs oder anderen Fettsäureestern in Benzol, Petroleumäther oder Äther mit Natriumalkoholat versetzt oder zu einer Lsg. der Ester in den genannten Lösungsmitteln Alkohol hinzufügt und dann metallisches Natrium einträgt. Es scheidet sich hierbei im Verlauf weniger Minuten ein leicht filtrierbarer Niederschlag ab, welcher die Seifen enthält; bei Benutzung von Natrium überzieht derselbe das Metall und mufs zeitweilig durch Schütteln entfernt werden. Das Verfahren eignet sich besonders zur Verseifung von Wollfett, welches man sonst nur durch 20-stündiges Erhitzen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge vollständig verseifen kann. 1 kg Wollfett erfordert nur 50—60 g Natrium, kaum mehr als die theoretisch berechnete Menge. (Pbl. **12**. 79. DRP. 55 057. 3/7. 90.)

A. Trillat, Pont à Beauvoisin. *Darstellung von Formaldehyd.* Methylalkoholdampf wird durch feine Öffnungen in ein weites kupfernes, einseitig offenes Rohr geleitet, in welchem sich an einer ausgebauchten Stelle erhitzte Koks- oder Ziegelstücke befinden. Das andere Ende des kupfernen Rohres steht mit dem zum Auffangen des gebildeten Formaldehyds dienenden Rezipienten in Verbindung. An letzterem wirkt eine Saugvorrichtung, so dafs eine zur Oxydation des Methylalkohols ausreichende Menge Luft an dem offenen Ende des Kupferrohres eintritt, während der gebildete Formaldehyd in den Rezipienten gesaugt wird. (Pbl. **12**. 167. DRP. 55 176. 1/12. 89.)

Notizen.

H. Schmid, *Fixierung unlöslicher Azofarbstoffe auf der Baumwollfaser im Zeugdruck.* (ChZ. **14**. 1406—7.)

H. Schmid, *Das Ätzen der mit Chromoxyd befestigten Farben.* (ChZ. **14**. 1439—40.)

E. Schenk zu Schweinsberg, *Studien über die Steinkohlenbriquettierung, bei welcher Pech als Bindemittel angewendet wird.* (Ö. **38**. 463—68.)

R. Rittmeyer, *Die Holzimprägnierung auf der Wiener Ausstellung.* (D. **278**. 221—34.)

C. Blömeke, *Über die Produktion u. das Vorkommen der wichtigsten Mineralien und Metalle auf der Erde.* (BHZ. **49**. 365—68.)

Schlufs der Redaktion: den 25. März 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band I. No. 16. 15. April.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Berthelot, *Bemerkungen zu einer Mitteilung von Poincaré.* Diese bezieht sich auf den WIENER'schen Versuch. Die Bemerkungen des Vf's. betreffen die *photochemische Wirkung der Strahlen.* Die hierdurch hervorgerufenen Rkk. sind meist, wenn nicht alle, exothermisch, wobei das Licht nur die Rolle einer auslösenden Kraft spielt, ohne selbst die nötige Energie zu liefern. Dies ist der Fall bei photographischen Bildern mittels Silber-, Gold- u. Platinsalzen. Das Metall, welches das Bild erzeugt, wird nicht durch direkte Wirk. des Lichtes u. mit Absorption von Wärme aus seiner Verb. abgeschieden, sondern es reduziert sich im allgemeinen auf Kosten der organischen Substanz, welche sich oxydiert teils auf Kosten des Salzes selbst, teils auf Kosten von W., das durch die Elemente des Salzes zers. wird. Bei dem Chlorsilber scheint auf dem ersten Blick ein anderer Fall einzutreten, aber doch nur dann, wenn wirklich unter der Einw. von Lichtstrahlen eine Trennung in Chlor und Silber einträte, welche —29,2 Cal. absorbieren würde. In der That scheint sich aber zuerst ein Silbersubchlorid zu bilden. Es ist nun vielleicht die Wärme, welche bei der Bildung beider Chloride aus derselben Menge Silber sich entwickelt, in beiden Fällen dieselbe, so daſs sich die Spaltung des gewöhnlichen Chlorids vollzieht ohne Wärmeentwickelung oder Absorption. Man kennt bereits mehrere Fälle solcher Art. Dasselbe Gewicht Sauerstoff entwickelt z. B. dieselbe Wärmemenge (+34 Cal.), einerlei, ob es sich mit Zinn oder mit Zinnoxydul verbindet, u. die Umwandlung des Oxyduls nach $2SnO + O = SnO_2 + Sn$ hat daher den thermischen Wert Null u. kann durch die geringste Energie hervorgerufen werden.

Bei dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft kennt man überhaupt keine rein chemische Rk., welche nur durch das Licht hervorgebracht wird u. welche als Maſs für die Energie des Lichtes gelten könnte. Die Verb. des Chlors mit Wasserstoff, die Oxydation der Eisenoxydulsalze, der Oxalsäure etc., alles Rkk., welche durch Licht hervorgerufen werden können, sind alle exothermische Rkk. Dasselbe ist auch mit der Zers. des W. durch Brom der Fall (**89**. II. 903). Die einzige Erscheinung, welche in dieser Klasse von Rkk. noch übrig bleibt, ist die Zers. der Kohlensäure durch das Licht. Indes hat man noch niemals den Beweis geführt, daſs sich nicht gleichzeitig in dem Pflanzenorganismus komplementäre Rkk. vollziehen, welche die notwendige Energie liefern. Bei der Erzeugung der chemischen Rkk. der Photographie braucht man in keinem Falle den Strahlen eine wahrnehmbare Abgabe von Energie zuzuschreiben. (Cr. **112**. 329—31. [9/2.*].) SACHSSE.

George Watson, *Über den Übergang gewisser Niederschläge aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand.* Im Anschlusse an seine frühere Mitteilung (**90**. I. 958) beschreibt der Vf. mehrere Ndd., die ursprünglich amorph ausfallen u. nach einiger Zeit in den krystallinischen Zustand übergehen. Dieser Übergang findet bedeutend rascher statt, wenn eine kleine Menge des krystallisierten Nd. zugefügt oder durch Reiben mit dem Glasstabe an den Wandungen des Gefäſses erzeugt wird. Im amorphen Zustande fallen zuerst aus: basisches Antimonchlorid beim Verdünnen der Lösung des $SbCl_3$ mit W., Natriumantimoniat, Monocalciumphosphat, $CaHPO_4$, und

Kalkcarbonat beim Fällen von Chlorcalcium mit Natriumcarbonat. Ähnlich verhält sich auch gebrannter Gips, der beim Anrühren mit W. dünnflüssig ist und erst allmählich durch Übergang des amorphen Calciumsulfates in wasserhaltiges, krystallisiertes steif wird. Der Vf. erklärt diese Erscheinungen durch Übersättigungsvorgänge; der amorphe Nd. ist leichter l. als der krystallisierte. In Berührung mit einem Krystall scheidet sich das in der Fl. gelöste krystallinisch aus, und die Fl. wird dadurch in den Stand gesetzt, neue Mengen der amorphen Substanz zu lösen u. s. f. Der Vf. nimmt also keinen direkten Übergang der amorphen in die feste Substanz an, sondern einen durch Lsg. u. Ausscheidung vermittelten. Für das Antimonoxychlorid und das Calciumcarbonat wird die gröfsere Löslichkeit des amorphen Nd. direkt bewiesen. Wurde in die Fl., die das amorphe Calciumcarbonat enthielt, bei einer Temperatur unter 30° ein Stück Kalkspat oder Arragonit gebracht, so bildete sich immer nur Kalkspat, wie D. des Nd. ergab. Über 30° wandelt sich der amorphe Nd. in Arragonit um. (ChN. **63**. 109—11.) BODLÄNDER.

R. H. Adie, *Der osmotische Druck von Salzlösungen.* Der osmotische Druck der Lsgg. einiger Salze (KNO_3, $NaNO_3$, KJ, K_2SO_4, Kalialaun, Ferrocyankalium, Kobalticyanid u. a.) wurde direkt nach der PFEFFER'schen Methode bestimmt. Der Druck variiert nicht direkt mit der Konzentration, sondern die Kurve ist gekrümmt; Kalialaun zeigt die gröfste Annäherung an eine gerade Linie. Das Gesetz von CHARLES wurde nur in einem Falle geprüft, u. es ergab sich, dafs dasselbe auf Lsgg. anwendbar sei. Die Basen und die anorganischen Säuren üben keinen deutlich erkennbaren Einflufs auf den osmotischen Druck aus; bei den organischen Säuren einer homologen Reihe bewirken die mit höherem Molekulargewichte gröfseren osmotischen Druck. Die Abweichungen, die der osmotische Druck von dem auf Lsgg. ausgedehnten AVOGADRO'schen Gesetze zeigt, erklärt der Vf. durch Bildung von Molekülaggregaten u. Hydraten, nicht nach der ARRHENIUS'schen Hypothese. (LChS. [19/2.*]; ChN. **63**. 123.) BODLÄNDER.

Morris Löb, *Werden chemische Reaktionen durch Magnetismus beeinflufst?* Die bisherigen Versuche, durch die ein Einflufs des Magnetismus auf chemische Rkk. nachgewiesen zu sein schien, sind nicht entscheidend, weil dabei nichtchemische Einflüsse zur Geltung kamen. Wenn z. B. nach einem Versuche von REMSEN Kupfer aus einer Kupfervitriollösung sich auf der Armatur eines Hufeisenmagnets ungleichmäfsig niederschlägt, so ist das nicht durch einen Einflufs des Magnetismus auf die chemische Rk. zwischen Fe und $CuSO_4$ zurückzuführen, sondern darauf, dafs das Eisen, welches sich an den Punkten der stärksten magnetischen Einw. befindet, am längsten zurückgehalten wird, solange noch weniger stark vom Magneten angezogenes Eisen vorhanden ist, welches leichter durch die Kupferlösung entzogen wird. Um den Einflufs des Magnetismus auf chemische Prozesse in reiner Form zu untersuchen, wählte der Vf. Rkk., die sich in einem homogenen Medium abspielen, wo keines der entstehenden Prodd. aus der Lsg. ausfällt oder entweicht. Das Eisen in Oxydsalzen hat einen um 25% gröfseren Atommagnetismus als in Oxydulsalzen; die Oxydation von Eisenoxydulsalzlsgg. müfste, wenn ein Einflufs des Magnetismus auf chemische Rkk. bestände, im magnetischen Felde beschleunigt werden, weil die Oxydsalzlösung stärker paramagnetisch ist. Der Vf. untersuchte den zeitlichen Verlauf der Rkk.:

$$6FeSO_4 + KClO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + KCl + 3H_2O$$

und

$$2HJ + 2FeCl_3 = J_2 + 2FeCl_2 + 2HCl,$$

von denen die letztere umkehrbar ist. Die Beobachtungen, die unter Anwendung sehr starker Elektromagnete vorgenommen wurden, ergaben keinen Einflufs des Magnetismus auf den Verlauf der Rkk. Die Werte von C in der Gleichung:

$$C = \frac{t}{A t} \cdot \frac{x}{A - x},$$

wo x die Menge der umgewandelten Substanz, A die des ursprünglich angewandten Eisensalzes, bez. der damit äquivalenten Mengen $KClO_3$ u. HJ, t die Zeit bedeuten, zeigten bei sonst gleichen Bedingungen im magnetischen u. nicht magnetischen Felde keine erheblichen oder nach einer bestimmten Richtung liegenden Abweichungen voneinander. (AmCh. **13.** 145—53. Clark. Univ.) BODLÄNDER.

Daniel Berthelot, *Leitungsfähigkeit der dreibasischen organischen Säuren.* Vf. hat seine Verss., die er früher mit ein- u. zweibasischen Säuren anstellte (vgl. **91.** I. 489) nunmehr auf dreibasische (Carballyl-, Citronen- u. Aconitsäure) ausgedehnt. Er zeigt, wie man aus der Veränderung der Leitungsfähigkeit bei allmählichem Zusatze von Alkali zu der betreffenden Säure deren Basicität bestimmen kann, ohne Formel oder Zus. zu kennen, wenn nur das Molekulargewicht aus der Dampfdichte oder dem Gefrierpunkte bekannt ist. (Cr. **112.** 335—37. [9/2.*].) SACHSSE.

Müller-Erzbach, *Die Volumabnahme durch das Ausscheiden des Wassers aus wasserhaltigen Verbindungen und die begleitende Dampfspannung.* Vergleicht man die Volume der starren Verbb. des Chlor, Brom und Jod mit den verschiedensten Komponenten, so findet man unter den Gliedern derselben Gruppe für die Chlorverb. den kleinsten, für die Jodverb. den gröfsten Wert, entsprechend dem stärksten (Cl) und schwächsten (J) Vereinigungsstreben der Halogene zu anderen Stoffen. Hinsichtlich der Salze der Alkalien und alkal. Erden wurde festgestellt, dafs diejenigen des Kaliums die gröfste und bei fortgesetzter Abnahme in den Zwischengliedern diejenigen des Magnesiums die kleinste Verringerung im Gesamtvolum der Komponenten aufweisen. Dem Wachsen der chemischen Verwandtschaft entspricht auch hier eine Abnahme des Volums infolge der chemischen Verb. — Für die schweren Metalle sind die Unterschiede im Vol. wie in der Verwandtschaft geringer, und da auch bei den leichten Metallen in manchen Fällen die Abstufung in der chemischen Verwandtschaft als unsicher erscheint, so wurden zur Prüfung der Beziehung von Volum und Verwandtschaft jene Verbb. des W. verwendet, welche dasselbe durch Dissociation wieder abgeben. Als Grundsatz wurde hierbei festgehalten, dafs das W. um so fester gebunden ist, je mehr seine Dampfspannung durch die Verb. abgeschwächt wird. Die durch eine chemische Verb. erfolgte Abnahme im Volum erstreckt sich sehr wahrscheinlich auf alle wirksamen Teile, so dafs man bei der Berechnung des Vol. des gebundenen W. aus dem Unterschiede vom Vol. der wasserhaltigen und der wasserfreien Verb. zu kleine Werte erhält. Die hierbei gefundenen Zahlen sind bei gleichartig konstituierten Körpern als ein relatives Mafs für die räumliche Ausdehnung des gebundenen W. anzusehen, und auch bei ganz verschiedenartigen Stoffen kann man wohl annehmen, dafs in denjenigen Verbb. das ausgetretene W. einen gröfseren Raum eingenommen hatte, in welchen beim Austreten eines Wassermoleküles eine gröfsere Volumabnahme erfolgt. Hierdurch werden Wasservolum und Dampfdruck verglichen, und ergab sich aus den Unterss. als allgemeines Resultat, dafs bei festen Körpern alle stärksten Kontraktionen mit der stärksten Verminderung des Dampfdruckes und die schwächsten Kontraktionen mit den geringsten Verminderungen des Dampfdruckes zusammentreffen, während bei den flüssigen Verbb. des W. Kontraktion und Spannungsabnahme in regelmäfsiger Abstufung sich begleiten. — In den starren Verbb. zeigte sich bei 15° ein Dampfdruck von mehr als 8 mm, wenn für 18 Gewichtsteile W. das Gesamtvolum um 15 zunimmt; beträgt die Zunahme aber weniger als 12 Einheiten, so war der Dampfdruck minimal oder unmerklich. (VDN. **63.** II. 87—88. Sept. 1890.) WACHTER.

J. Traube, *Über Kapillaritätskonstanten von Lösungen.* Die Kapillarität der Lsgg. läfst sich infolge ihrer nahen Beziehungen zum elektrol. Leitvermögen und

osmotischen Druck in die Rahmen der van't Hoff, Ostwald, Arrhenius' etc. hinsichtlich der Theorie der Lsg. entwickelten Betrachtungen hereinziehen. Die vom Autor benutzte Kapillaritätskonstante (Molekularkohäsion) entsprach vollständig dem molek. Leitvermögen. Man erhält sie durch Subtraktion der bekannten Konstanten der Lsg. von der des W. und Multiplikation mit der Konzentration. Diese, Molekularkohäsion genannte, Kapillaritätskonstante läſst Schlüsse zu: a. über die Gröſse des Druckes, welchen die gelösten Moleküle auf die Flächeneinheit ausüben, b. über den Grad der Dissociation der gelösten Moleküle bei den gegebenen Konzentrationen. — Diese Molekularkohäsion zeigte sich bei den Lsgg. der Salze etc. bis in verhältnismäſsig hohe Konzentrationen nahezu konstant, strebte dagegen bei Lsgg. vieler organischer Stoffe erst in hohen Verdünnungen einem konstanten Endwerte zu — Erscheinungen, welche an jene für das elektrolyt. Leitvermögen beobachteten erinnert. Die konstanten Endwerte der Molekularkohäsion geben folgende Zahlenbeziehungen: 1. Bei wss. Lsgg. von Körpern homologer Reihen (Fettsäuren, Alkohole, Ester etc.) verhalten sich die Molekularkohäsionen wie $1:3:3^2 \ldots . . 3^n$. 2. Bei Propyl- und Allylverbb. beträgt das Verhältnis 1:2. 3. Für Lsgg. vieler isomerer Körper, selbst Fettsäuren und isomerer Ester, ferner für viele Salze gilt das Verhältnis 1:1. — Bei isokapillaren Lsgg. (Lsgg. von gleichem kapillaren Druck) werden diese einfachen Zahlenverhältnisse noch ersichtlicher, und lassen sich aus letzteren Sätze ableiten, welche die mit der Konzentration zunehmende Association zahlenmäſsig auszudrücken gestatten. (VDN. **63**. II. 102—3. Sept. 1890. Bremen.) Wachter.

J. Traube, *Mitteilungen über Versuche der gleichzeitigen Anwendung hohen Druckes und hoher Temperatur auf chemische Reaktionen.* Beim Erhitzen der Lsgg. von Schwefel und Jod in verschiedenen Lösungsmitteln in kleinen dickwandigen, zugeschmolzenen Röhren teilweise über die kritische Temperatur zeigte sich folgendes: 1. Bei den Lsgg. des Schwefels zeigte sich meist nur eine sehr erhöhte Löslichkeit und nachherige Krystallisation des Schwefels in farblosen, dünnen Blättchen. Chlf. als Lösungsmittel verwendet, verminderte sich in der Nähe der kritischen Temp. bei Ggw. von flüssigem Schwefel ganz allmählich, bis es völlig verdampft war, und erschien beim Abkühlen ebenso wieder; die sonst so erhebliche Volumzunahme des Chlf. tritt demnach hierbei nicht ein. 2. Jodlösg. zeigen teils Farbenänderung, teils eine Rk. In alkoh. Lsg. giebt Jod bei ca. 200° eine dunkelgefärbte Fl. (unl. in W.), welche sich sofort an der Luft zersetzt. Auf Ä. wirkt Jod so, daſs sich bei der kritischen Temp. die ganze Röhre mit zuerst fast schwarzem, dann dunkelrot, violett, schlieſslich farblos werdendem Gase anfüllt. Die beim Abkühlen resultierende farbl. Fl. enthält die gröſste Menge des Jods, und ein geringer, amorpher, schwachbrauner Nd. bestand wohl nur aus Kohle. Die Verss. werden fortgesetzt. (VDN. **63**. II. 103. Sept. 1890. Bremen.) Wachter.

Ed. Ritsert, *Über die Natur der sogen. Kontaktwirkungen.* Wie bekannt, versteht man unter „Kontaktwirkung“ die Fähigkeit gewisser Körper (Platinschwamm, Glaspulver, Holzkohle) durch ihre einfache Ggw. chem. Verbb. hervorzurufen, ohne dabei selbst eine Veränderung zu erleiden. Vf. glaubt, das Wesen dieser Wirkk., wie folgt, zu erklären. Wie man nacheinander Wärme, Licht und Elektrizität als eine Form von Bewegungsenergie erkannt hat, so schreibt man nach Clausius, Helmholtz u. a. den kleinsten Körperteilchen eine stete Bewegung zu. Nach der von Bjerknes durch mathematische Analyse gefundenen u. durch Verss. bestätigten Thatsache bietet zur Anziehung u. Abstoſsung zweier Körper der Bewegungszustand ihrer kleinsten Teilchen allein schon eine genügende Ursache, u. deshalb muſs man auch in diesem Bewegungszustande der Körper die Erklärung für die Erscheinung der sogen. Kontaktwirk. suchen. Bei dem Knallgase z. B. kann man sich die Sauerstoffmoleküle u. Wasserstoffmoleküle, jedes in einem besonderen Schwing-

ungszustande befindlich denken, u. zwar so, daſs ihre Schwingungen keine gleichzeitigen u. entgegengesetzt gerichteten sind, denn nach dem Satze von BJERKNES ziehen gleichzeitig u. entgegengesetzt oszillierende Körper einander an, während gleichzeitige u. gleichgerichtete Oszillation eine Abstoſsung der Körper verursacht. Kommt nun aber in dieses Gasgemenge ein dritter fester Körper, dessen Moleküle sich in einem anderen Schwingungszustande befinden, so werden die Schwingungen der in einer gewissen Gleichgewichtslage schwingenden festen Moleküle auf die Schwingungen der Gasmoleküle modifizierend einwirken. Die O- u. H-Moleküle halten sich auch in der Gasmischung in ihrer Bewegung in einem gewissen labilen Gleichgewichte, in dem vielleicht ein O-Molekül sich um drei oder mehr H-Moleküle herumdreht; kommt aber nun das um die H-Moleküle herumschwingende oder neben den H-Molekülen herschwingende O-Atom mit der Oberfläche des Pt in Berührung, so wird es durch die Schwingungen der Pt-Moleküle aus seiner seitherigen Bewegung umgedreht u. erhält eine andere Schwingungsrichtung. Dieses gerichtete O-Molekül wirkt nun seinerseits wieder richtend auf die anderen Gasmoleküle ein und dadurch werden solche Schwingungsverhältnisse geschaffen, daſs die Schwingungen eines O-Moleküles, in die Schwingungen zweier H-Moleküle sich einschaltend, ein stabiles Gleichgewicht zwischen H- u. O-Schwingung hervorrufen. In diesem stabilen Gleichgewichte haben die einzelnen Moleküle aber nicht mehr die gleiche heftige Bewegung wie im Gasgemische, u. die Form von Energie, welche die H- u. O-Moleküle als Gase mit heftigeren Bewegungen in einem labilen Gleichgewichte erhielt, war beim Übergange in das stabile Gleichgewicht überflüssig geworden, sie kam dann als Wärme- u. Lichtbewegung zum Vorschein. Wenn eine derartige Erklärung für die Kontaktwirkung des Pt erkannt werden wird, so wird man die Fermentwirkk. ebenfalls auf ähnliche Weise sich erklären können, wenigstens wird man der Wahrheit einen Schritt näher treten. Es ist denkbar, daſs Pepsin, welches eine mehrere 100 fache Menge von Eiweiſs in Pepton zu verwandeln vermag, durch die Schwingungen seiner Moleküle auf die Schwingungen der Eiweiſsmoleküle so einwirkt, daſs eine Lostrennung, eine Losschwingung eines Atomaggregates stattfindet, welches sich dann wieder mit einem anderen Atomaggregate in einem anderen Schwingungsverhältnisse ergänzt. Ähnlich werden dann auch die Verhältnisse bei der Diastase sein. (VDN. **63**. II. 202—3. [16/9.* 90.] Bremen.) PROSKAUER.

Anorganische Chemie.

George A. König, *Ist Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig?* Metallisches Eisen, welches sich auf einem reinen Uhrglase in einem Exsikkator über Schwefelsäure befand, hatte sich nach neun Monaten mit einer Kruste von wasserfreiem schwefels. Eisenoxydul bedeckt. Da nach den Verhältnissen ein Heraufkriechen der Schwefelsäure unmöglich war, so nimmt Vf. eine Verflüchtigung der Säure bei gewöhnlicher Temperatur an, die um so lebhafter sein konnte, als durch das Eisen die Tension des Schwefelsäuregases immer beseitigt wurde. (Proc. chem. sect. of Franklin-Inst. Febr. [20/1.*] Sep.-Abdr. vom Vf.) SACHSSE.

Charles Lepierre, *Eigentümliche Eigenschaft des Schwefels.* Zum Auffangen bei 115° geschmolzenen Schwefels brach Vf. aus einer Visitenkarte ein kleines Kästchen, auf dessen Boden im Inneren sich die Schriftzüge der Visitenkarte befanden. Nachdem der Schwefel vollständig erstarrt war, wurde das Papier der Karte abgerissen u. die anhängenden Fetzen durch energisches Reiben der Schwefeloberfläche mit W. entfernt. Dabei zeigte es sich, daſs die Buchstaben auf dem Schwefel als negativer Abdruck ganz deutlich erschienen. Der Vers. wurde sehr oft mit Schriftzeichen des verschiedensten Ursprunges wiederholt, u. immer erschienen diese oder

Zeichnungen vollkommen auf dem Schwefel negativ wieder, ohne sich durch Reibungen oder Waschungen entfernen zu lassen. Die Schriftzeichen wurden hergestellt mit Bleistift, farbigen Stiften, Schreibtinte, typographischer und lithographischer Tinte etc., der Erfolg war der gleiche. Das Positiv, d. h. das Papier, auf welchem die Buchstaben standen, wurde für gewöhnlich bei der Operation zerstört, indessen glückte es Vf., unter Anwendung gewisser Papiere Reproduktionen auch ohne Zerstörung des Positives zu erhalten. Ob diese merkwürdige Thatsache, deren Erklärung zur Zeit noch nicht möglich ist, industrielle Verwendung finden kann, mufs die Zukunft lehren. (BPar. [3.] **5.** 308—9. Coimbra, Portugal.) Sachsse.

Cournaux u. **P. Guigues**, *Notiz über eine neue Darstellung von Chlorhydratkrystallen.* Wenn man eine aus HgO u. Cl bereitete Lsg. von unterchloriger Säure unter Abkühlung tropfenweise mit HCl versetzt, so schiefsen nach einiger Zeit Krystalle von Chlorhydrat aus der Lsg. an, u. es wird bald die ganze M. fest. Man kann diese Operation in einem offenen Glasrohre vornehmen, welches an einer Stelle zu einem feinen Röhrchen ausläuft. Durch letzteres tropft die Fl. von den Krystallen ab; man schm. dann das Rohr vor dem Gebläse zu. (JPCh. [5.] **23.** 238. 1/3. Marseille.) Proskauer.

W. Morley, *Die volumetrische Zusammensetzung des Wassers.* Der Vf. ist mit Versuchen zur Bestimmung des Atomgewichtes des Sauerstoffes beschäftigt und beabsichtigt, dieselbe auszuführen durch Feststellung des Verhältnisses von D. des Wasserstoffes zu D. des Sauerstoffes u. des Volumverhältnisses, in dem sich Wasserstoff u. Sauerstoff unter Bildung von W. vereinigen. Grofse Mengen möglichst reinen Wasserstoffes wurden durch Elektrolyse von verd. H_2SO_4 bereitet. Die Darst. aus Zink und H_2SO_4 bot Schwierigkeiten wegen der im Zink okkludierten Gase, die durch Elektrolyse von alkal. W. deshalb, weil immer flüchtige organische Substanzen dabei entstehen (vgl. **90.** II. 734). Der Vf. beschreibt eingehend die Vorrichtungen zur Elektrolyse der verdünnten H_2SO_4, zur Reinigung des Gases, zur Aufsammlung desselben u. zur Herstellung zweier Proben von genau gleicher Zusammensetzung u. zur Leitung der Gase in die Apparate, in denen deren Stickstoffgehalt bestimmt wurde. Das letztere geschah beim Wasserstoff durch Verbrennen desselben über h. Kupferoxyd u. Prüfung des Restes. Das Wasserstoffgas enthielt nur einen Teil Stickstoff in 100 000—200 000 Tln. (Wird fortgesetzt.) (Sil. **41.** 220—31.) Bodländer.

Joannis, *Verbindungen von Ammoniak mit Chloriden.* Für die meisten Metallchloride kennt man Verbb. mit Ammoniak, nach Rose soll sich aber weder NaCl, noch KCl, noch $BaCl_2$ damit verbinden. Nach den Verss. des Vfs. verbindet sich NaCl mit Ammoniak unter dem Drucke einer Ammoniakatmosphäre zu $NaCl\,5NH_3$. Die Dissociationsspannung der Verb. ist bei —24° 777 mm, bei —7° 2130 mm. Mit KCl liefs sich keine Verb. nachweisen. Mit $BaCl_2$ entsteht die Verb. $BaCl_2\,8NH_3$. (Cr. **112.** 337—39. [9/2.*].) Sachsse.

B. Lepsius-Frankfurt a/M., *Über einige Thalliumverbindungen.* Ein *Thallothallisulfat* $Tl^{I}Tl^{III}(SO_4)_2$ (Würfel, regul. Oktaeder und Kombinationen beider, wasserfrei), erhalten durch Oxydation der Hälfte einer Thallosulfatlsg. mittels Chlor, Fällen durch Alkali, Lösen des Thallioxydes in Schwefelsäure und Vereinigen der Lsg. mit der anderen Hälfte, ist als ein Alaun aufzufassen, in welchem Kalium durch einwertiges und Aluminium durch dreiwertiges Thallium ersetzt ist. Da diese Verb. wasserfrei und die anderen Thalliumsulfate und Doppelsulfate nicht regulär krystallisieren, so nimmt der Autor an, dafs lediglich das Salzmolekül und nicht der Krystallwassergehalt von bestimmendem Einflufs auf die Krystallform ist. Das W. ist als Füllmaterial anzusehen. Dafs Thallothallialaun wasserfrei krystallisiert, erklärt sich aus dem gröfseren Raum, welchen wohl die Thalliumatome einnehmen (das Gewicht von Tl_2 ist mehr als sechsmal so grofs als das von K + Al). — Weitere

Thalliumsalze: $AgTl^{III}(SO_4)_2$ (regulär) und vermulich $HTl^{III}(SO_4)_2$ (nicht regulär, wasserhaltig). — Die Thalliumsäure herzustellen gelang nicht, und ist der Autor der Ansicht, dafs die nur einmal von CARSTANJEN gemachte Beobachtung auf einen aus dem Glase oder aus dem Chorapparate stammenden Mangangehalt zurückzuführen ist. Niemals erhält man durch Schmelzen mit Salpeter (Methode von CROOKES) in Silbergefäfsen grüne und violette Färbungen. Höhere als dreiwertige Verbb. sind bis jetzt beim Thallium nicht anzunehmen, und ist daher die Thalliumsäure aus den Lehrbüchern zu streichen. (VDN. **63.** II. 103—4.Sept. 1890. Bremen.) WACHTER.

H. Causse, *Zersetzung des Monocalciumphosphates durch Acetate.* Man l. 50 g des Monocalciumphosphates in W. auf, setzt 25 g krystallisierte Essigsäure zu und fügt zu der filtrierten u. auf 1 l gebrachten Lsg. einige ccm einer konz. Lsg. von Kaliumacetat. Unmittelbar darauf entsteht eine Trübung, u. nach einigen Tagen findet man einen krystallinischen Absatz von Dicalciumphosphat, $CaHPO_4.2H_2O$. Dasselbe Salz kann man auch in anderer Weise erhalten. Man vermischt 1500 ccm einer k. gesättigten Lsg. von phosphorsaurem Natron mit 400 ccm einer Chlorcalciumlsg., setzt 100 ccm rauchende Salzsäure u. zuletzt einige Tropfen K-Acetat hinzu. Es bildet sich dadurch ein glänzender Nd. von Dicalciumphosphatkrystallen, deren Zus. mit der der oben erwähnten identisch ist. (BPar. [3.] **5.** 298—99.) SACHSSE.

James T. Conroy, *Die Zersetzung des Strontiumcarbonates durch die Hitze.* Strontiumcarbonat verliert bei Erhitzung in einem Platintiegel über einem Bunsenbrenner keine CO_2; über einem Gebläse 1 Stunde erhitzt, verliert es 10,1—19,3%, während die theoretische Menge 29,83% ist. Vollständig läfst sich die CO_2 aus dem Strontiumcarbonat nur durch mehrstündiges Erhitzen in der Muffel verjagen. Die Geschwindigkeit der vollkommenen Überführung in SrO ist um so gröfser, je weniger $SrCO_3$ angewandt wird. (JSI. **10.** 104—6. Liverpool Section [4/2.*].) BODLÄNDER.

Clemens Winkler (Freiberg, Sachsen), *Beziehungen zwischen Magnesium und Wasserstoff.* Der Wasserstoff nimmt im natürlichen System der Elemente eine isolierte Stellung ein und bildet eine Periode oder Reihe für sich. Der Valenz und Konstitution seiner Verbb. nach steht derselbe den einwertigen Metallen zur Seite, zeigt jedoch ein von diesen stark abweichendes Verhalten; Magnesium hingegen erinnert in seinem Verhalten in mancher Beziehung an Wasserstoff. Es vereinigen sich diejenigen Elemente, welche Wasserstoffverbb. bilden, auch chemisch mit dem Magnesium. Beide Elemente verbinden sich mit grofser Energie (sehr hohe Verbrennungswärme) mit Sauerstoff, beide zeigen dem Schwefel gegenüber eine deutliche Abminderung der Affinität, beide vereinigen sich mit B, C, Si, N, P. Die analog zusammengesetzten Stickstoffverbb., Ammoniak und Stickstoffmagnesium, verhalten sich übereinstimmend und geben in höherer Temp. bei Einw. von:

	Ammoniak (N_3H)	*Stickstoffmagnesium* (Mg_3N_2)
Sauerstoff . . .	H_2O und N . .	MgO und N
Chlor.	NH_4 Cl und N .	$MgCl_2$ und N
Phosphorchlorid .	HCl und N_5P_3 .	$MgCl_2$ und N_5P_2
Kohlensäure . .	$CO(NH_2)_2$ . . .	MgO und CN.

Aus W. und aus Magnesia wird bei höherer Temp. durch Chlor der Sauerstoff in Freiheit gesetzt, und umgekehrt wird aus HCl und $MgCl_2$ durch Sauerstoff bei Ggw. von Kontaktsubstanzen Chlor entbunden. Die metallische Natur des Wasserstoffes ergiebt sich auch in physikalischer Hinsicht aus den metallglänzenden Legierungen desselben mit Kalium, Natrium und Quecksilber, mit welchen auch Mg metallglänzende Legierungen giebt. — Mit Metallen, welche Wasserstoff okkludieren, vereinigt sich Magnesium aufserordentlich leicht, so dafs beim Erhitzen von frisch

ausgeglühtem Palladium- oder Platinschwamm und Magnesiumpulver heftige Explosion unter Feuererscheinung erfolgt. — GRAHAM zog aus den Eigenschaften des Wasserstoffpalladiums den Schlufs, dafs das feste Hydrogenium ein Metall von D. 0,733 sein müsse, so dafs das Atomvolum desselben:

$$\sqrt{(H)} = \frac{1}{0,733} = 1,37$$

betrüge. Für das Magnesium (D. 1,743) berechnet sich:

$$\sqrt{(H)} = \frac{24,3}{1,743} = 13,94,$$

welches Atomvolum zehnmal so grofs ist als dasjenige des fest gedachten Wasserstoffes. Es sind daher zwischen Wasserstoff und Magnesium augenscheinlich versteckte Beziehungen vorhanden, und ist letzteres möglicherweise kondensierter Wasserstoff. Thatsächlich findet sich Wasserstoff und Magnesium im Kosmos in grofser Verbreitung, wo sie besonders in den heifsen im Anfangszustande befindlichen Fixsternen nachgewiesen wurden. (VDN. **63.** II. 84—87. Sept. 1890. Bremen.) WACHTER.

A. Ditte, *Wechselwirkung der Mercurohaloidsalze auf Alkalihaloidsalze.* (An. [6.] **22.** 559—67. — C. **90.** II. 202.) ARENDT.

A. Fock, *Krystallographisch-chemische Untersuchungen. 9. Reihe. Mit 14 Holzschnitten.* 1. *Vanadinwolframsaures Kalium,* $8K_2O.16WO_3.4V_2O_5.9H_2O + 24$ aq.; triklin; 0,6993:1:0,6696; bc = 95° 38′; ac = 93° 53′; ab = 90° 4′.

2. *Vanadinwolframsaures Natrium,* $8Na_2O.16WO_3.4V_2O_5.9H_2O + 48$ aq.; triklin; 0,5184 : 1 : 1,0812; bc = 106° 40′; ac = 90° 44′; ab = 85° 27′.

3. *Vanadinwolframsaures Barium,* $8BaO.16WO_3.4V_2O_5.9H_2O + 44$ aq.; rhombisch; 0,8332 : 1 : 1,4264.

4.—17. vergleiche unter „Organische Chemie" S. 650. (ZKr. **18.** 599—610. 13/3. Berlin.) NIES.

L. L'Hôte, *Darstellung von Vanadylchlorid.* Um aus einem Vanadit das Vanadium in Form von VO_2Cl_2 auszuziehen, wurde derselbe zerkleinert u. mit dem vierten Teile seines Gewichtes Rufs gemengt. Das noch mit Öl getränkte innige Gemisch wurde in einem Tiegel zur lebhaften Rotglut erhitzt, wodurch sich Arsenik u. Zink verflüchtigen. Das geglühte Prod. wurde mit einem trockenen Chlorstrome behandelt, wobei man es in einem Ölbade erhitzte. Das Vanadylchlorid fängt bei 210° an zu destillieren, man erhöht die Temperatur bis auf 300° u. fängt das Prod. in einer U-förmigen Vorlage auf. Sobald keine Dämpfe mehr übergehen, ist auch in dem geglühten Gemische jede Spur von Vanadin verschwunden. Das Vanadylchlorid bildet eine goldgelbe, sehr flüchtige Fl., die an der Luft rötliche Dämpfe ausstöfst. Es wurde gefunden D_{18}. 1,854 u. K. 126,5°. (An. [6.] **22.** 407—9. März.) SACHSSE.

L. L. Hôte, *Gehalt und Bestimmung des Vanadins in Gesteinen und Mineralien.* Die in seiner Mitteilung über Darstellung des Vanadylchlorids (s. vorst. Ref.) beschriebene Methode benutzt Vf. zur quantitativen Bestimmung. Handelt es sich um Mineralien, welche fast immer arsenhaltig sind, so mufs man das Gemenge von Mineral mit Kohle mit Öl getränkt vorher ausglühen, hat man ein Gestein, so ist diese Vorsicht unnötig. Das Glasrohr, in welchem man das Ausglühen des Gemenges im Chlorstrom vornimmt, ist mit Vorlagen verbunden, die mit W. gefüllt sind. Da sich Vanadylchlorid mit W. in Vanadinsäure umwandelt, so zeigt sich die Anwesenheit des Vanadins durch das Auftreten eines roten Beschlags in der ersten Vorlage. Man bestimmt die Vanadinsäure mit Hilfe von Permanganat, nachdem man dieselbe mit Zink reduziert hat. Die Permanganatlsg. ist gegen reine Vanadinsäure gestellt. 10 ccm der Lsg. entsprechen 0,0028 g Vanadin. Im Bauxit, in wel-

chem DEVILLE die Anwesenheit von Vanadin erkannte, fand Vf. pro kg 0,031 bis 0,05 g Vanadium, in böhmischer Pechblende 1,4 — 1,6 g, in Brauneisenstein (Feroxydé hydraté) 0,083 g Vanadium, alles pro kg. (An. [6.] **22.** 409—12. März.)

SACHSSE.

Organische Chemie.

B. Tollens und **J. Wigand,** *Über den Pentaerythrit, einen aus Formaldehyd und Acetaldehyd synthetisch hergestellten vierwertigen Alkohol.* Läfst man verdünnte Lsgg. von 2 — 3 Tln. Formaldehyd und 1 Tl. Acetaldehyd mit Kalkmilch längere Zeit stehen, fällt den gelösten Kalk mit Oxalsäure und verdampft das Filtrat, so erhält man *Pentaerythrit,* $C(CH_2OH)_4$, (F. 250 — 255°, tetragonale Krystalle, reagiert weder mit FEHLING'scher Lsg., noch mit Natronlauge, noch mit Natronlauge und Jod, noch mit fuchsinschwefliger Säure; optisch inaktiv). Entsprechend obiger Formel entsteht: 1. beim Erhitzen des Pentaerythrits mit HJ und P kein sekundäres oder tertiäres Jodür, sondern gut krystallisierende und konstant schm. Jodhydrine, $C_5H_{10}O_2J_2$. $C_5H_9OJ_3$, $C_5H_8J_4$; 2. mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das *Tetraacetat,* $C_5H_8(C_2H_3O_2)_4$, (F. 84°, Nadeln); 3. bei der Oxydation keine Essigsäure (Abwesenheit einer Methylgruppe); 4. mit Jod und Natron kein Jodoform. — Der neue vierwertige Alkohol bildet sich seiner Struktur gemäfs aus 3 Mol. Formaldehyd und 1 Mol. Acetaldehyd unter Zutritt von 2 At. Wasserstoff, was dem angewandten Verhältnis der Materialien entspricht. (VDN. **63.** II. 95—96. Sept. 1890. Bremen.)

WACHTER.

J. Alfred Wanklyn, *Über die Konstitution der Butter.* Der Vf. teilt die Einzelheiten mit, die ihn zur Aufstellung seiner Theorie des Butterfettes (**91.** I. 527) veranlafst haben. 50 g Butter wurden mit reinem Kalkhydrat auf dem Wasserbade verseift, u. die M. erlitt dabei einen Verlust von 0,910 g, den Vf. auf Verflüchtigung von W. zurückführt. Wäre Butter ein Triglycerid, so dürften sich nur Kalksalze der Fettsäuren u. Glycerin bilden, es dürfte also kein W. weggehen, da auch Kalkhydrat sein W. auf dem Wasserbade nicht verliert. Der Vf. glaubt aber, dafs *Isoglyceride* in der Butter enthalten seien, d. h. Äther eines *Isoglycerins,* in welchem alle Hydroxylgruppen an einem Kohlenstoffatom gebunden seien; dieses bei der Verseifung freiwerdende Isoglycerin zerfällt aber sofort in W. u. eine Fettsäure, welch' letztere mit Kalk ebenfalls W. abspaltet. Durch Extraktion der Kalkseifen mit W. und A. erhielt der Vf. nur 3,1 g Glycerin oder 6,2 g aus 100 g Fett, während die Butter, wenn sie ein reines Glycerid wäre, mehr als 10 g Glycerin aus 100 g liefern müfste. Es sind also nur 60% der Butter Glyceride, 40% ist etwas anderes (something else). Auch CHEVREUL habe aus dem Stearin der Butter nur 7,2% Glycerin erhalten.

Die Fettsäuren der Butter enthalten weder Oleïn, noch Palmitin, noch Stearinsäure, sondern bestehen mindestens zur Hälfte aus einer *Aldepalmitinsäure* genannten Säure der Zus. $C_{16}H_{30}O_2$, die F. 50° hat u. mit der fünffachen Menge A. eine gelatinöse M. bildet, der durch Abpressen so viel A. entzogen werden kann, dafs eine Verb. mit 4 Mol. A. zurückbleibt, die auf dem Wasserbade noch mehr A. verliert, bis eine Verb. von 2 Mol. der Säure mit 1 Mol. A. entsteht. Diese wurde analysiert u. enthielt der Formel $2(C_{16}H_{30}O_2) + 2C_2H_6O$ entsprechend 73,50% C u. 11,65% H. Palmitinsäure enthält 12,5% H. Das Bariumsalz der Säure enthält 21,32% Baryt, die für Palmitinsäure berechnete Menge ist 21,17%. Die Säure stehe zur Palmitinsäure in dem Verhältnisse „wie Aldehyd zum Alkohol". Die Reinigung der Säure war durch Abpressen der Verb. mit A. zwischen Fliefspapier erfolgt; die von diesem aufgenommene Säure hat E. 30° und ist keine Ölsäure. Der Vf. hofft, durch Ver-

folgung dieser Untersuchungen eine Methode zu erhalten, mittels deren man die Ggw. von 2% fremden Fettes in der Butter nachweisen kann.

In der Diskussion wurden von WRIGHT, HEHNER und ALLEN sehr erhebliche Einwendungen gegen die Spekulationen des Vfs. erhoben, die sich namentlich auf die durchaus ungenügenden experimentellen Belege für des Vfs. Anschauungen bezogen. Der angebliche Wasserverlust bei der Verseifung wurde auf Verdampfung von Glycerin bei Wasserbadtemperatur zurückgeführt; die analytischen Daten für C, H und Ba seien von den für Palmitinsäure berechneten nicht so weit verschieden, daſs sie nicht auf Analysenfehler zurückgeführt werden könnten; auch sei die Art der Darst. der Aldepalmitinsäure eine solche, daſs angenommen werden müsse, daſs Gemenge vorliegen. Die ungenügende Menge Glycerin erklärt sich leicht dadurch, daſs unter gewöhnlichem Drucke Fett durch Kalkhydrat nur unvollkommen verseift wird; bei vollkommener Verseifung erhält man 11—12% Glycerin aus Butter. Wäre des Vfs. Anschauung über die Zus. der „Aldepalmitinsäure" richtig, so müſste Butter eine weit gröſsere Jodabsorption zeigen, als wirklich der Fall ist. CHEVREUL giebt an anderen Stellen an, aus Butter 11,85% Glycerin erhalten zu haben. — JOHNSTONE benutzt die Gelegenheit, seine eigenen Hypothesen über die Zus. der Butter vorzubringen (**91.** I. 395 u. 530). Der Vf. hält seine Angaben aufrecht u. betont die groſse Exaktheit seiner Analysen, die solche Schlüsse, wie er sie gezogen, wohl zulasse. Die Aldepalmitinsäure sei kein Aldehyd, gehöre aber auch nicht zur Ölsäurereihe. (London Section [19/1.*]; JSI. **10.** 89—92.) BODLÄNDER.

E. Delacroix, *Darstellung von Milchsäure aus Milchserum.* Vf. stellte Milchsäure aus einem 50—55 g Laktose im Liter enthaltenden Serum her, in dem noch ein wenig Laktoproteïn u. Salze gel. waren. Die N-Substanzen sind im Serum in einer zur Entwickelung des Milchsäurefermentes genügenden Menge vorhanden. Die erste Gärung wurde in einer von selbst sauer gewordenen Milch hervorgerufen; diese diente dazu, eine zweite, dritte u. folg. Milchprobe zu impfen. Die Milch wurde bei 45 bis 52° C. gehalten. Ein hinreichend groſser Überschuſs von Kreide ruft eine schnellere Gärung hervor, u. zwar bediente sich Vf. offener Gefäſse statt der PASTEUR'schen Kolben. Um die Milchsäure, die sich im Serum gebildet hat, zu bestimmen, filtriert man 10 ccm der gegorenen Fl. ab, kocht, wodurch man die Eiweiſskörper koaguliert u. die CO_2 verjagt, filtriert von neuem, wäscht den Nd. aus u. fällt aus dem Filtrate den Kalk mit Ammoniumoxalat. Das Calciumoxalat wird durch die Titrierung mit Kaliumpermanganatlsg. bestimmt. Die letztere oxydiert auch die Milchsäure, worauf Vf. eine noch zu publizierende Methode der Bestimmung dieser Säure in den Kalklaktophosphaten gegründet hat. (JPCh. [5.] **23.** 287—88. 15/3. Pontarlier.) PROSKAUER.

Georges Jacquemin, *Darstellung von Milchsäure.* Die Unsicherheit in den Ausbeuten hat bisher die Darst. der Milchsäure im fabrikmäſsigen Betriebe verhindern. Vf. schlägt folgendes Verfahren vor, u. zwar 1. *Darstellung der gärungsfähigen, zuckerhaltigen Flüssigkeit.* Dieselbe wird durch diastatische Verzuckerung des Malzes bereitet, unter denselben Bedingungen, wie in den Brauereien, nur daſs die Temperatur länger auf 50° gehalten wird, um mehr Maltose zu bilden und die Dextrinmenge auf ein Minimum zu reduzieren. Man erhöht dann die Temperatur successive auf 60°, 63° u. 65°, u. endlich zum Kochen, um die fremden Fermente zu töten. Da in der Fl. von N-haltigen Stoffen u. Mineralbestandteilen mehr vorhanden ist, als für das Gedeihen des Fermentes nötig ist, so setzt man dem erhaltenen gärungsfähigen Moste noch andere zuckerhaltige Fll. zu, bringt in den Gärbottich u. setzt ein Carbonat hinzu, um die Neutralität zu erhalten. 2. *Kultur des Milchsäurefermentes.* Dasselbe wird nach dem PASTEUR'schen Verfahren erhalten u. wird auf seine Reinheit geprüft. 3. *Gang der Gärung.* Dieselbe wird bei 45° vorgenommen, entweder in offenen Gefäſsen, die man nur oberflächlich lose bedeckt, um

den Staub abzuhalten, aber ohne das Entweichen der CO_2 oder den Zutritt der Luft zu erschweren, oder in hydraulisch geschlossenen Gefäſsen, welche Vf. beschreibt, u. welche ebenfalls einen leichten Gaswechsel gestatten. 4. *Extraktion des milchsauren Kalkes.* Dieselbe wird etwas durch die von dem Fermente nicht aufgebrauchten Eiweiſssubstanzen erschwert. Vf. fällt dieselben durch Zusatz eines gerbstoffhaltigen Extraktes. Die Filtration giebt dann eine klare Fl., aus welcher beim Verdampfen reiner milchsaurer Kalk krystallisiert. (BPar. [3.] **5**. 294—98.) Sachsse.

Alfred E. Tutton, *Krystallform des Kalksalzes der optisch aktiven Glycerinsäure.* Das Kalksalz der von Frankland u. Frew (**91**. I. 527) dargest. rechtsdrehenden Glycerinsäure, $Ca(C_3H_5O_4)_2 + 2H_2O$ ist monoklin hemiëdrisch. Die Formen {111} u. {011} sind nur auf der rechten, die Formen {$\bar{1}\bar{1}$1} u. {$\bar{2}\bar{1}$1} auf der linken Seite der Krystalle ausgebildet. Die Prismenflächen von {110} sind auf der rechten Seite der Symmetrieebene glänzender als auf der linken. a : b : c = 1,4469 : 1 : 0,6694. (Die Angabe für β fehlt in dem vorliegenden Auszuge. Ref.) Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht auf die Symmetrieebene, die erste Mittellinie fast normal zur Basis. Der wahre Winkel der optischen Axen ist $2V_a$ 34° 56′, 35° 28′ u. 36° 16′ für Lithium-, Natrium- und Thalliumlicht, der mittlere Brechungsindex β bez. 1,4496, 1,4521 u. 1,4545. Das Zeichen der Doppelbrechung ist positiv. (LChS. [5/3.*]; ChN. **63**. 135. London. Royal College of Science.) Bodländer.

O. Saint-Pierre, *Einwirkung von Kalium auf Diphenylmethan bei 230°.* Das hierdurch entstehende K-Derivat wurde durch Benzylchlorid in $\alpha\beta\beta'$-Triphenyläthan, F. 57°, umgewandelt. Durch Einw. von Benzoylchlorid verwandelt sich dasselbe Derivat in eine Verb. von der Formel $(C_6H_5)_2 : C{=}C\!<^{C_6H_5}_{O.CO.C_6H_5}$, welche durch Jodwasserstoffsäure in der Kälte in Benzoësäure u. Diphenylacetophenon gespalten wird. Letzteres schm. bei 136° u. giebt bei Reduktion mit Na-Amalgam den entsprechenden A., $(C_6H_5)_2CH{-}CHOH.C_6H_5$, F. 87°, dessen Essigsäureäther bei 155° schm. (BPar. [3.] **5**. 292. [13/2.*].) Sachsse.

Emil Erlenmeyer (junior), *Zur Kenntnis der Kondensationsvorgänge.* Bei den Kondensationen von Bittermandelöl durch NaOH, alkoh. Natron oder Natriumalkoholat sind Zwischenprodd. der Form:

$$C_6H_5.CH(ONa)(OH), \quad \text{bez.} \quad C_6H_5.CH(ONa)(OC_2H_5)$$

anzunehmen, welche unter aufeinanderfolgender Abspaltung von W., bez. A., und NaOH auf die CH_3-, bez. CH_2-Gruppen einwirken u. die Gruppen:

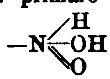
$$>CONa{-}CH< \qquad \text{und} \qquad >C{=}C<$$

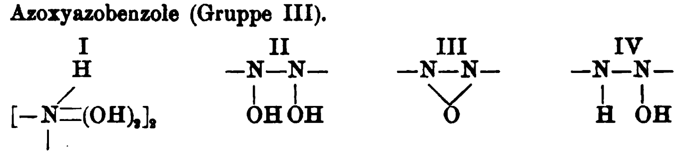
bilden. War diese Ansicht richtig, so war eine Verallgemeinerung der von Victor Meyer zwischen Bittermandelöl und Benzylcyanid beobachteten Rk. zu erwarten. Benzaldehyd u. Essigester kondensieren sich zu Zimmtester. Verss., welche Erlenmeyer zum Beweise der Existenz des Zwischenprod. der Form $C_6H_5.CH(ONa)(OC_2H_5)$ mit Halogenalkylen behufs Vertretung des Natriums durch ein Alkoholradikal anstellte, hatten bis jetzt nicht den gewünschten Erfolg. Es zeigte sich hierbei, daſs das Natrium in den angenommenen Zwischenverbb. viel fester gebunden ist, als in den Natriumalkoholaten, und lieſs sich erwarten, daſs die Kondensation beim Zusammenbringen von Benzaldehyd, Monochloressigester u. Natrium vor der NaCl-Abscheidung statt hat. In der That entstehen hierbei Phenoxyacrylsäureester:

$$C_6H_5{-}\underbrace{CH{-}CH}_{O}{-}CO_2C_2H_5, \text{ u. phenoxylsaures Natron, } C_6H_5{-}\overbrace{CH{-}CH}^{O}{-}CO_2Na.$$

Das Auftreten des letzteren in großer Menge neben unverändertem Monochloressigester ist auffallend, da die Verseifung des Kondensationsprod. offenbar durch $NaOC_2H_5$ bewirkt wird. Hieraus geht hervor, daß das $NaOC_2H_5$ von der $CO_2C_2H_5$-Gruppe stärker angezogen wird, als von dem Chlor. (VDN. **63**. II. 101—2. Sept. 1890. Bremen.) WACHTER.

Kittl, *Über Filixsäure und Filixgerbsäure.* Vf. empfiehlt ein äther. Extr. filicis, aus ausgereiften frischen Blättern zubereitet, in kleineren, tarierten Fläschchen aufzubewahren, um daraus frisches Extr. filicis darzustellen. Aus einem bestimmten Gewichtsquantum wird durch langsames Verdunsten bei möglichst niedriger Temperatur die resultierende Extraktmenge bestimmt u. diese zur weiteren Berechnung notiert. Aus der äther. Lsg., welche man aufbewahrt, darf sich keine Filixsäure abscheiden; behufs Expedierens in Mixturen wird der äther. Rückstand mit 60% pulv. Gummi arab. versetzt. Dadurch wird das wegen seines großen Gehaltes an Filoxilin mit wss. Fl. schwer mischbare u. sonst schmierige Extrakt samt seinem Harzgehalte u. den Säuren gel. erhalten, behält sie gleiche Wirk. u. wird in dieser Form auch lieber von den Patienten genommen werden. In dem Extrakte ist das Verhältnis der Filixsäure u. Filixgerbsäure zu den anderen Extraktbestandteilen ein konstantes, den natürlich vorkommenden Verhältnissen entsprechendes. (VDN. **63**. II. 206—7. [18/9.* 90.] Bremen.) PROSKAUER.

C. Willgerodt, *Über Nitrohydrazo- und Hydronitroazoverbindungen.* Zwischen Nitrohydrazo- u. Hydronitroazoverbb. hat man scharf zu unterscheiden. Erstere besitzen die Hydrazogruppe —NH—NH— u. wurden bis jetzt nur durch Einw. von Pikrylchlorid, Dinitrochlorbenzol etc. (Nitrokörper mit beweglichen, abspaltbaren Halogenatomen, Nitro- oder anderen Gruppen) auf primäre Hydrazine erhalten. Die Hydronitroverbb. dagegen besitzen die Gruppe:  u. entstehen durch direkte Reduktion von Nitroazokörpern mit Reduktionsmitteln (alkoh. Schwefelammonium) in alkalischer Lsg. Die Nitrohydrazokörper haben vollständig neutralen, die Hydronitroazokörper schwach säureartigen Charakter, indem letztere sich mit alkal. Fll. schon in der Kälte unter Salzbildung umsetzen. — Die Hydronitrokörper sind der verschiedenartigsten Wandlungen fähig, u. wurden bis jetzt reine Dihydromononitroazoverbb. noch nicht erhalten. Die primär aus Mononitroazobenzolen mittels alkoh. Schwefelammoniums sehr wahrscheinlich entstehenden Hydronitroverbb. gehen bei weiterer Reduktion in Dihydroxyhydrazobenzole (Verbb. der zweiten Reduktionsstufe der Nitrogruppe) mit der Gruppe I über. Letztere liefern unter Wasserabspaltung Azhydroxyazobenzole (JANOVSKY's Azonitrolsäuren) mit der Gruppe II u. weiter Azoxyazobenzole (Gruppe III).

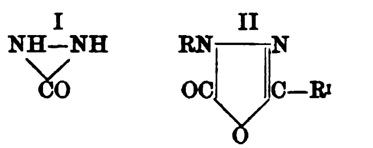


Daß durch weitere Red. von p-Azhydroxyazobenzol keine Verb. der dritten Reduktionsstufe, ein Azohydrat mit der Gruppe (IV) entsteht, sondern p-Amidoazobenzol, $C_{12}H_{11}N_3$, (F. 123°, dunkelrote Prismen; SCHMIDT, B. **5**. 480) ist ein Beweis, daß durch direkte Reduktion der Nitroazokörper keine Nitrohydrazoverbb. gebildet werden. — Das aus p-Dinitroazobenzol (F. 222°) mittels gelben Schwefelammoniums gewonnene Dihydro-p-dinitroazobenzol wird u. a. durch Jod in alkohol. Lsg. wieder zu p-Dinitroazobenzol regeneriert. — Die vom Vf. u. seinen Schülern dargestellten Nitrohydrazoverbb. u. Derivate sind in einer Tabelle zusammengestellt u. zwar geordnet nach Hydrazinen, Mononitrosoverbb., Dinitrosoverbb. und Nitroazoverbb. —

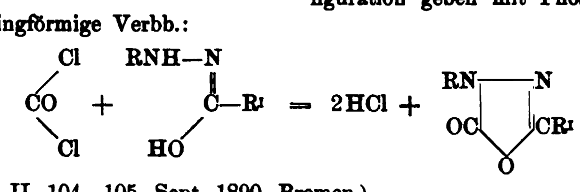
1. Zur Darst. der *Hydrazoverbindungen* dienten einerseits Pikrylchlorid, o-p-Dinitrochlorbenzol etc., andererseits Phenylhydrazin, o- u. p-Tolylhydrazin etc. Dargestellte Verbb. sind z. B. a) Pikrylphenylhydrazin, $C_6H_5—NH—N^1H—C_6H_2(NO_2)_3{}^{2.4.6}$ (F. 181°, dunkelrote Blättchen; E. FISCHER); b) Pikryl-o-tolylhydrazin, $C_6H_4(CH_3)^2—N^1H—N^1H—C_6H_2(NO_2)_3{}^{2.4.6}$ (F. 154°, gelbe Nadeln: WILLGERODT und MENGE). — 2. *Mononitrosoverbindungen* werden am besten durch Kochen der Nitrohydrazine mit Eg. erhalten: z. B. a) Dinitronitrosoazobenzol, $C_6H_5—N{=}N—C_6H_2(NO_2)_2NO$ (F. 249°, goldgelbe Blättchen; WILLGERODT und FERKO), b) p-Tolyldinitronitrosoazobenzol, $C_6H_4(CH_3)^4—N{=}N—C_6H_2(NO_2)_2NO$ (F. 222°, gelbe Nadeln; WILLGERODT und O. MEYER). — 3. *Dinitrosoverbindungen*, erhalten beim Erhitzen von Polynitrohydrazokörpern mit A., zeigen eine auffallende Beständigkeit der Nitrosogruppen gegen Oxydationsmittel, indem sie weder durch Chromsäure in Eg.-Lsg., noch durch rauchende HNO_3 in Nitrogruppen verwandelt werden. Aus Pikrylhydrazinen entstehen zwei isomere Verbb., u. zwar aus dem E. FISCHER'schen Pikrylhydrazin das α-Dinitrosonitroazobenzol, $C_6H_5—N{=}N—C_6H_2(NO)_2NO_2$ (F. 219°, hellgoldgelbe Blättchen; WILLGERODT), u. aus Pikrylchlorid, salzsaures Phenylhydrazin u. A. beim Kochen β-Dinitrosonitroazobenzol, $C_6H_5—N{=}N—C_6H_2(NO)_2NO_2$ (F. 238°, dunkelgoldgelbe Blättchen; WILLGERODT u. FERKO). — 4. *Nitroazoverbindungen*, meist durch Oxydation der entsprechenden Hydrazine mit Quecksilberoxyd oder Chromsäure oder durch Kochen der Nitrohydrazoverbb. mit alkoh. Jodlsg. erhalten.

Bei Anwendung von Brom oder Chlor (in Chloroformlsg.) entstehen nicht Nitroazo-, sondern entweder Nitrohalogenazo- oder Nitronitrosohalogenazoverbb., z. B. Dinitronitrosobromazobenzol, $BrH_4C_6.N{=}N.C_6H_2NO(NO_2)_2$ (F. 269°), durch Behandeln von Pikrylphenylhydrazin mit 2 At. Brom; mit 4 At. Brom erhält man dagegen Trinitro-p-bromazobenzol, $BrH_4C_6.N{=}N.C_6H_2(NO_2)_3$ (F. 170°). — Aus o-p-Dinitrophenylphenylhydrazin entsteht in analoger Weise durch 2 Atome Chlor in Chlf.-Lsg. o-p-Dinitro-p-chlorazobenzol, $Cl^4H_4C_6.N{=}N^1—C_6H_3(NO_2)_2{}^{2.4}$ (F. gegen 151°, chamoisfarbene Nadeln.) (VDN. **63**. II. 57—66. Sept. 1890. Bremen.) WACHTER.

M. Freund, *Über die Konstitution der sogenannten Carbizine.* Bei Einw. von Phosgen u. Thiophosgen auf Säure- u. Harnstoffderivate des Phenylhydrazins entstehen nicht Derivate des hypothetischen Carbizins (I), sondern ringförmige Verbb. der Konstitution II.



Die Bildung der letzteren erklärt sich durch die Annahme, dafs die Hydrazinderivate in zwei tautomeren Formen auftreten können: $C_6H_5NH.NH.CO.CH_3$ u. $C_6H_5NH.N{=}C(CH_3)(OH)$. Körper von letzterer Konfiguration geben mit Phosgen (bezw. Thiophosgen) ringförmige Verbb.:



(VDN. **63**. II. 104—105. Sept. 1890. Bremen.) WACHTER.

Henry E. Armstrong u. **E. C. Rossiter**, *Chlor- und Bromderivate des Naphtols und Naphtylamins.* (Forts. zu **89**. I. 794). *Das 1 : 4-Dichlor-β-naphtol* wird in besserer Ausbeute als nach ZINCKE's Verfahren dadurch erhalten, dafs man Sulfurylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur auf Chlor-β-naphtol einwirken läfst. Es werden dabei etwa 30% der Mono- in die Dichlorverb. verwandelt, u. man trennt die beiden voneinander, indem man im Dampfstrome destilliert, das Prod. sulfoniert, die Sulfo-

säuren mit Kaliumcarbonat neutralisiert u. die Salze mit h. A. extrahiert, wodurch nur das Dichlorderivat in Lsg. geht. Durch Erhitzung des Sulfonates mit verd. H_2SO_4 bei 210° wird das Dichlornaphtol regeneriert. — Bei Bereitung von Trichlor-β-ketonaphtalin entsteht als Nebenprod. eine ölige M., welche bei mehrmonatlicher Aufbewahrung unter Abspaltung von HCl fest wird u. aus Essigsäure umkrystallisiert werden konnte. Es ist *1 : 4 : 4'-Trichlor-β-naphtol*, hat F. 157—158°, geht bei der Oxydation in 1 : 2 : 3-Chlorphtalsäure u. bei der Reduktion mit Natriumamalgam in 1 : 4-Dichlor-β-naphtol über. Das Acetylderivat hat F. 129°.

1-Chlor-, 1 : 3- u. 1 : 4-Dichlor- u. 1 : 3 : 4'- u. 1 : 4 : 4'-Trichlor-β-naphtol gehen sämtlich bei der Sulfonierung in Derivate der SCHAEFFER'schen 1 : 3'-β-Naphtolsulfosäure über, welche aus ihnen bei der Reduktion entsteht. 3' : 1-Dibrom- u. Bromchlor-β-naphtol, in welchen sich Brom an der von der Sulfogruppe in der SCHAEFFER'schen Säure eingenommenen Stelle befindet, liefern keine Sulfosäuren, u. daraus folgt, dafs sich eine β-Sulfosäure nur bildet, wenn die zur Hydroxylgruppe symmetrisch gelegene β-3'-Stellung nicht substituiert ist. — Das beim Bromieren von *Chlor-β-naphtol* erhaltene Bromchlor-β-naphtol liefert bei Destillation mit PCl_5 1 : 2 : 3'-Trichlornaphtalin, u. bei der Reduktion entsteht aus ihm, ebenso wie aus dem analog hergestellten *Dibrom-β-naphtol 1 : 3 : 4-Bromphtalsäure*. Der daraus gezogene Schlufs, dafs die bei Einw. von Brom auf Chlor- u. Brom-β-naphtol entstehenden Körper 3' : 1-Derivate sind, wird noch dadurch bestätigt, dafs Chlor-β-acenaphtalid durch Brom fast völlig in Bromchloracenaphtalid, F. 16°, verwandelt wird, aus welchem ein *Bromchlornaphtylamin*, F. 119°, u. ein *Bromchlornaphtalin*, F. 60°, entstehen, in welchen das Bromatom die β-3'-Stellung einnimmt. Auch die von CLAUS beobachtete Umwandlung von Brom-β-acenaphtalid in 1 : 3'-Dibrom-β-naphtylamin spricht für die nämliche Anschauung. Ihr entgegen steht aber die Angabe von SMITH und MELDOLA, wonach Tetrabrom-β-naphtol bei der Oxydation in 1 : 2 : 3-Bromphtalsäure übergeht, deren Anhydrid bei 134° schm. Die Vff. finden, dafs das Hauptprod. der Einw. von Brom im Überschusse auf β-Naphtol *Tribromnaphtol* ist; dasselbe kann durch Acetylierung der Reaktionsprodd. u. Umkrystallisieren des Acetylderivates aus Bzl. u. Eg. u. Hydrolyse rein dargestellt werden. Es hat F. 155—156°, sein Acetylderivat hat F. 184°. Bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lsg. bildet sich *1 : 3 : 4-Bromphtalsäure*. Diese u. die anderen bei der nämlichen Rk. entstehenden Prodd. werden noch weiter untersucht.

Durch HNO_3 werden fast alle Chlor- u. Bromderivate des β-Naphtols in Chinonderivate, zuweilen unter Bildung eines unbeständigen Zwischenproduktes, verwandelt; das Schlufsprodukt der Einw. von HNO_3 ist Phtalsäure. Durch Permanganat findet eine vollständige Oxydation des Naphtols nicht immer statt; aus Dibrom-β-naphtol entsteht als Hauptoxydationsprod. die Säure $C_6H_3Br{<}\begin{matrix}CH-COOH\\ >O\\ CO\end{matrix}$, welche bei der Destillation in Bromnaphtalid übergeht. (LChS. [5/3.*]; ChN. **63**. 136—37. 20/3.)

BODLÄNDER.

C. Stoehr, *Über das β-Pikolin und die Isomerieverhältnisse in der Pyridinreihe.* (*Entgegnung* auf **91**. I. 263.) Vf. weist darauf hin, dafs LADENBURG nicht nur auf Grund von STÖHR's Angaben, sondern auch nach eigenem Befunde die Isomerie der beiden β-Pikoline (**90**. II. 699) behauptet hat. (B. **24**. 582—83. 9/3. [19/2.].) WGR.

F. Klingemann und **W. F. Laycock**, *Über die Einwirkung von Ammoniak und Methylamin auf die Oxylepidine.* (B. **24**. 510—15. 9/3. [18/2.]; C. **91**. I. 82 und 506.)

WAGNER.

Sydney Ringer, *Einwirkung von Kalksalzen auf Caseïn und Milch.* Vf. bezeichnet als Caseïn den Käsestoff selbst, das Caseïn als *Caseïnogen*. Eine Lsg. des

durch Lab gefällten Caseïns in gesättigtem Kalkwasser bei sehr niederer Temperatur wird mit einigen Tropfen einer 10%-igen Chlorcalciumlsg. versetzt. Man beobachtet, dafs die bei 0° klaren Legg. bei 70° sich trüben, in der Kälte schwindet die Trübung wieder. Wird mehr $CaCl_2$ zugefügt, so tritt schon in der Kälte Trübung ein. Wenn die Legg. auf 80—90° erhitzt werden, so verschwindet die Trübung oder Gerinnung in der Kälte nicht mehr. Da viele Kalksalze in der Kälte löslicher sind als in der Wärme, so schliefst der Vf., dafs der Käse auch eine Kalkverb. ist. Man mufs schliefsen, dafs bei der Einw. von Lab zwei Prozesse vor sich gehen: Die Umwandlung des Caseïnogens in das Caseïn u. die Verb. des letzteren mit Kalk. Die Milch verhält sich bei Zusatz von Chlorcalcium in der Hitze wie die Lsg. des Caseïns in Kalkwasser, nur ist die Temperatur, bei welcher sie gerinnt, eine höhere. Wird die Probe, welche nach Zusatz von 2 Tropfen $CaCl_2$-Lsg. bei 80—90° gerann, in Eis gebracht, so l. sich das Gerinnsel fast vollständig auf, das Caseïnogen wird durch die höhere Temperatur nicht verändert. Caseïnogenlsg. selbst hat Vf. nach folgender Methode dargestellt. Zu Milch wird 10%-ige Essigsäurelsg. gefügt, der Nd. gewaschen, bis neutrale Rk. eingetreten ist, und oxalsaures Ammon keinen Nd. mehr erzeugt. Das Gerinnsel wird im Mörser mit Kalkcarbonat verrieben, das Caseïnogen l. sich rasch auf, und die Butter steigt an die Oberfläche. Die erhaltene Lsg. wird durch Essigsäure gefällt, besitzt amphotère Rk. u. sieht wie abgerahmte Milch aus. (Journ. of Physiol. **11.** 464; CPh. **4.** 793—95. 14/3.) SACHSSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Weigmann, *Die Bakteriologie im Dienste der Milchwirtschaft.* Vf. bespricht zunächst das Hineingelangen der Bakterien in die Milch und ihre Vermehrung in letzterer, welche mit der Temperatur steigt (CNOPF **89.** II. 583, MIQUEL **90.** I. 1064), die Verss. zur Konservierung der Milch mittels Chemikalien (LAZARUS **90.** I. 1072), durch Ozon, H_2O_2, Fluoride, Abkühlung u. Erwärmen (Pasteurisieren u. Konservieren, fraktioniertes Sterilisieren, wozu auch das GRONWALD'sche Verfahren gehört. Dasselbe besteht darin, dafs die in Flaschen zum Konsum kommende Milch zuerst auf 80° C. erwärmt wird, wodurch alle Bakterien, mit Ausnahme der Sporen, abgetötet werden. Man läfst dann die Flaschen abkühlen u. einige Stunden stehen, worauf durch ein nochmaliges Erhitzen auf 102—103° auch die aus den Sporen ausgekeimten Bakterien u. etwa neu gebildete Sporen vernichtet werden. Um die hauptsächlichste aller hygienischen Forderungen, die Ausschliefsung der Krankheitskeime aus der Milch zu erfüllen, müfste man besonders alle tuberkulosen Kühe — sobald es gelingt, dieselben mit Sicherheit herauszufinden — von der Milchlieferung ausschliefsen, oder unsere Pasteurisierungsapparate müfsten so vervollkommnet werden, dafs sie die Milch auch wirklich bis auf die Sporen keimfrei machen. Um die Verwendung der Milch zur Säuglingsnahrung gefahrlos zu gestalten, ist die Sterilisierung der Milch im Grofsen, aber auch eine rationelle Behandlung derselben im Hause — SOXHLET'scher Sterilisierungsapparat — erforderlich. Vf. geht zu den Bakterien über, welche Milchfehler verursachen (blaue, rote, schleimige u. dgl. Milch), dann zu solchen, welche zur Darst. von Kefir dienen, ferner, welche Käsefehler und Butterfehler veranlassen. Dann werden die Vorteile der Bakteriologie bei der Rahm- u. Buttererzeugung geschildert, da es gelungen ist, durch Reinkulturen gewisser Bakterien eine gröfsere Sicherheit in der Ansäuerung des Rahmes zu erzielen. Den Nutzen, welchen die Bakterien bei dem Reifungsprozesse der Käse leisten, schildert Vf. im letzten Kapitel seines Vortrages. (MZ. **20.** 213—16. 225—28. [16/2.*] März. Kiel. Gen.-Vers. des milchw. Vereines Berlin.) PROSKAUER.

Louis Janke, *Beiträge zur Kenntnis der Zersetzungsprodukte eiweifs- und fett-*

haltiger Substanzen. Leucin läßt sich in beliebigen Quantitäten für keine nennenswerten Ausgaben aus altem amerikanischen u. holländischem Käse, welche Sorten schon einen gewissen Reifungsprozeß durchgemacht haben, oder aus fettarmer Milch gewinnen. Zur Bereitung wird die feingeriebene Masse mit dem vierfachen Gewichte W. vermischt u. 6 Wochen (bei Milch länger) auf 40—45° C. erwärmt. Ausbeuten: aus holländ. Käse = 3,72% nicht völlig reines Leucin, aus 1 l Milch fast 10 g Leucin. — Sowohl die Eiweißstoffe des Käses u. der Milch, als auch die Fette erleiden Zers. durch faulige Gärung. Als Zersetzungsprodd wurden gefunden: Ölsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure. Der Verlauf der Zers. des Milch- u. Käsefettes erscheint als folgender: Die Neutralfette der angewandten Substanzen Oleïn, Stearin u. Palmitin spalten sich unter Wasseraufnahme in Ölsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure einerseits u. in Glycerin andererseits. Letzteres zerfällt dann weiter. Stearin- u. Palmitinsäure bleiben zum Teil, die Ölsäure ihrer ganzen Menge nach als solche bestehen. Ein anderer Teil der Stearin- u. Palmitinsäure tritt als Calciumsalz auf. — Eine bakteriologische Untersuchung soll noch vorgenommen werden, jedoch glaubt JANKE, daß bei dem Vorgang Bakterien keine wichtige Rolle spielen, da auch mit wasserstoffgefüllten Gefäßen gearbeitet wurde. MUCK (Bochum) machte in letzter Beziehung in der Diskussion aufmerksam, daß gewisse anaërobe Bakterien in ihrer Entwickelung durch Wasserstoff nicht aufgehalten werden. (VDN. **63**. II. 99—101. Sept. 1890. Bremen.) WACHTER.

Percy F. Frankland, **Arthur Stanley** und **Wm. Frew**, *Gärungen durch den Pneumoniecoccus von Friedländer.* Der Pneumoniecoccus von FRIEDLÄNDER vergärt außer Rohrzucker und Glykose auch Maltose, Milchzucker, Raffinose, Dextrin und Mannit, aber gleich dem Bacillus aethaceticus (**89**. II. 1027) keinen Dulcit. Bei der Gärung von Glykose u. Mannit entstehen Äthylalkohol, Essigsäure, wenig Ameisensäure, eine Spur Bernsteinsäure, ferner CO_2 u. Wasserstoff. Die Vergärung ist keine vollkommene u. verläuft bei der Glykose langsamer als bei Mannit u. Rohrzucker; reichlichere Zufuhr von stickstoffhaltigen Nährstoffen vermehrte den Vergärungsgrad nicht. Aus 60 g Glykose, bez. Mannit wurden erhalten:

	Glykose	Mannit	Mannit
Äthylalkohol . .	0,5897 g	4,11 g	5,06 g
Essigsäure . . .	1,6578 g	2,9921 g	3,1617 g

wonach also das Verhältnis nahezu ist: $2C_2H_6O : CH_3CO_2H$. Das aus 12 g Mannit entwickelte Gas enthielt:

	16. Tag	23. Tag	34. Tag	41. Tag	Mittel
CO_2 . .	51,77	61,29	66,18	65,47	61,18
O_2 . . .	0,09	0,15	0,22	0,09	0,14
H_2 . . .	47,97	38,26	33,47	34,19	38,47
N_2 . . .	0,17	0,30	0,25	1,13	0,21
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Menge der entstandenen Produkte steht im molekularen Verhältnisse: $9C_2H_6O : 4C_2H_4O_2 : 12CO_2 : 8H_2$, gebildet aus 6 Mol. Mannit. 2 Mol. CO_2 sind durch Einw. der Essigsäure aus dem zugesetzten Calciumcarbonat entwickelt worden. Für die Abhängigkeit der Menge des entwickelten Gases in Kubikzentimetern *v* zu der Gärungszeit in Tagen *t* finden die Vff. die Beziehung:

$$v = \frac{6,73\,t^2}{1 - 0,006\,t + 0,00574\,t^2}.$$

(LChS. [5/3.*]; ChN. **63**. 136. 20/3. London.) BODLÄNDER.

Douglas Cunningham, *Die Milch als Nährmedium für Cholerakommabacillen.*

Die Milch, wie sie gewöhnlich in Calcutta im Gebrauch ist, enthält eine grofse Anzahl von Schizomyceten, jedoch ist die darin vorkommende Artenzahl nur eine sehr kleine. Die Bakterien — der Bac. subtilis ausgenommen — werden schon durch kurzes Sd. zerstört, wobei die Sporen des Subtilis am Leben bleiben u. sich nachher in ungeheurer M. in der Milch weiter entwickeln. Saure Gärung und Gerinnung, die sehr rasch bei gewöhnlicher Milch eintreten, hängen mit dem Prozesse rapider Entwickelung u. Vermehrung von Schizomyceten zusammen; durch Kochen der Milch läfst sich dieser Vorgang mitunter nicht verhindern. Dies hängt mit der Schicht zusammen, aus der die Proben entnommen wurden, da solche, welche den oberen Schichten entstammen, eine viel gröfsere Neigung zu saurer Gärung und Gerinnung aufweisen, als die aus den unteren Schichten. Die Kulturen zeigen keine Unterschiede in der Natur der in den beiden Schichten vorhandenen Mikroorganismen u. keinen bedeutenden Unterschied in Bezug auf deren Zahl. Die Erscheinung mufs also wahrscheinlich durch eine gröfsere Anhäufung des durch das Wachstum der Spaltpilze hervorgebrachten Gärstoffes in den oberen Schichten erklärt werden oder wahrscheinlicher als das Resultat einer besonderen Anhäufung jener Bestandteile in der Milch, welche Gegenstand der Gärungsveränderung sind, die weiter zu einer Änderung in der Rk. u. zur Koagulation führt. Die koagulative Veränderung von Milch, welche aller lebenden Schizomyceten mit Ausnahme des Subtilis beraubt wurde, unterscheidet sich in der Art von der Gerinnung ungekochter Milch, dafs sie unabhängig von der Entwickelung von Säure in irgend bemerkenswerter Weise vorkommt, oder in der Fl. und dem Charakter des Gerinsels, welches, statt wie bei der gewöhnlichen Gerinnung eine grofse dichte M. zu bilden, aus einem feinen pulverartigen Nd. besteht.

Die Mafsregeln, welche genügen, um Sterilisierung in der Milch zu sichern, differieren einigermafsen in verschiedenen Fällen, je nach dem Unterschiede in dem Zustande der Bacillen zur Zeit ihrer Anwendung, — da Mafsregeln, welche Sterilisation herbeiführen, wenn keine Sporen vorhanden sind, nicht notwendigerweise auch im gegenteiligen Falle im stande sein müssen, die gleiche Wirkung auszuüben. Vollständige Sterilisation kann sicher erreicht werden, wenn man die Milch einige Stunden lang der Temperatur sd. Wassers aussetzt, wo dann hernach die Fl. dauernd unverändert bleibt, abgesehen von einer durch Verdunstung verursachten Abnahme der Masse.

Die gewöhnlich in den Bazars u. in den europäischen Häusern in Calcutta in Gebrauch genommene Milch ist kein günstiges Nährmedium für die Vermehrung der Kommabacillen oder auch nur deren fortgesetzte Existenz. Ihre Einimpfung hindert nicht die normalen Prozesse ungeheurer Vermehrung der gewöhnlichen Milchbakterien und der sie begleitenden sauren Gärung; mit dem Vorschreiten der letzteren hören die Kommabacillen rasch auf, sich zu vermehren, u. sterben ab, so dafs unter normalen Umständen die Milch innerhalb 24 Stdn. keinerlei lebende Organismen dieser Art mehr enthält. In Milch jedoch, welche kurze Zeit gekocht ist, können sich die Cholerabacillen in grofser Anzahl vermehren. Die Ggw. derselben scheint in solcher Milch einen zeitweisen repressiven Einflufs auf die Entwickelung des normalen Bestandes an Bac. subtilis auszuüben. Jedoch hält diese Repression nur kurze Zeit an, und der Subtilis kommt später wieder im Überflusse vor. Diese „Verjüngung“ des Bac. subtilis ist oft mit ausgesprochener Abnahme in der Vermehrungsthätigkeit der Kommabacillen verbunden oder auch sogar mit deren vollkommener Unterdrückung. Doch können auch in anderen Fällen beide Arten in grofser Anzahl mehrere Wochen lang im gleichen Mittel neben einander fortbestehen. Sterilisierte Milch bietet dem Wachstume u. der Vermehrung der Cholerabacillen noch günstigere Bedingungen dar als gekochte, augenscheinlich weil jene hier vor dem Kampfe ums Dasein geschützt sind. Diese Thatsachen beweisen, dafs die in Indien im Handel befindliche Milch wegen ihrer starken Verunreinigung mit Spaltpilzen kein guter

Nährboden für die Cholerabakterien ist. (Scientif. Mem. by Med. Officers of the Army of India. **5**; AH. **12**. 133—91. März.) PROSKAUER.

E. Bunzl-Federn, *Untersuchungen über einige seuchenartige Erkrankungen der Schweine.* Vf. hat versucht, die Bakterien, welche die Erreger der verschiedenen Schweineseuchen sind, zu differenzieren u. hat deshalb deren Wachstum vornehmlich auf Milch und Kartoffeln studiert. Vf. fand, dafs alle Keime der Septikämiegruppe in Milch Säure bilden, die Bakterien der Wild-, Rinder- u. Schweineseuche aber in geringerem Mafse, als die der Kaninchenseptikämie und Hühnercholera; ferner, dafs die Bakterien der Wild-, Rinder- u. Schweineseuche sich gegen dieselbe Kartoffelart anders verhalten, als die Keime der letztgenannten Infektionskrankheiten. Er fand die Identität der ersteren drei Krankheiten u. die wahrscheinliche Zugehörigkeit der Kaninchenseptikämie und Hühnercholera zu dieser Gruppe. Als Bindeglied ist die Säurebildung in der Milch und die teilweise erfolgreiche Schutzimpfung mit den Keimen der einen Gruppe gegen die Krankheiten der anderen zu betrachten. Der Hogcholerakeim SALMON's und der Swineplague-Keim BILLING's (vgl. FROCH **90**. II. 957) stimmen in ihrem biologischen Verhalten überein; die Mikroorganismen der deutschen u. amerikanischen Schweineseuche bieten in ihrem Verhalten in Milch, als Säure-, resp. Alkalibildner, einen so tiefgreifenden Unterschied dar, dafs schon hierdurch allein die Annahme einer Identität ausgeschlossen erscheint. Die Schweineseuchen der einzelnen Länder zerfallen in drei voneinander verschiedene Krankheitstypen: 1. die deutsche Wild-, Rinder- und Schweineseuche, 2. die amerikanisch-nordische u. 3. die südfranzösische Seuche. (AH. **12**. 198—220. Prag. Hyg. Inst. d. deutsch. Univ.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

Fr. Nobbe, *Stickstoffernährung der Leguminosen.* Neben den landwirtschaftlich benutzten Leguminosen (Erbsen, Lupinen und Bohnen) wurden auch baumförmige (Robinia, Gleditschia, Cytisus) zu den Verss. benutzt, ferner neben den Erdextrakten auch die aus denselben sowie aus Knöllcheninhalt rein kultivierten Bakterien zur Impfung verwendet. Da die Ernte der Versuchspflanzen noch ansteht, vermag Vf. nur nach oberirdischen Wahrnehmungen vorläufig mitzuteilen, dafs die Impfung mit Erdextrakt (dem unmittelbaren Wurzelbereich der betreffenden Gattung entnommen) fast überall eine lebhafte Vegetation im N-freien Boden anregte, nicht nur bei den gleichnamigen Gattungen, sondern auch bei den anderen Versuchspflanzen. Besonders energisch wirken die Extrakte von Böden, auf welchen schmetterlingsblütige Holzgewächse gewachsen waren. Wurde dagegen ein Material aus Reinkultur verwendet, so erwies sich die Impfung ganz hervorragend wirksam auf die Gattung, welcher das Impfmaterial entstammte. In Übereinstimmung hiermit ergaben die Bakterien, welche aus Knöllchensubstanz von Robinia rein erzogen worden waren, morphologische Unterschiede in dem Charakter der Kolonieen, wie in der Form und Beschaffenheit der Bakterien selbst, gegenüber solchen aus Erbsen- und Lupinenknöllchen erzogenen, welche unter einander grofse Ähnlichkeit zeigen. Die Gattung Gleditschia bildet keine Wurzelknöllchen und erwies sich gänzlich indifferent gegen irgend welche Impfung. (VDN. **63**. II. 551—52. Sept. 1890. Bremen.) SACHSSE.

A. Béchamp, *Fibrin.* Nach des Vfs. Unterss. ist das Fibrin aus Ochsenblut keine einfache Substanz. Es l. sich in Salzsäure unter Spaltung, koaguliert in sd. W. u. wird dann in verd. Säure unl., welche es vorher löste. Es verflüssigt Stärkekleister nicht u. zers. auch Wasserstoffsuperoxyd nicht, aufser durch die Mikrozymen, welche einen integrierenden Bestandteil der Substanz bilden. Das bei 100° gekochte

Fibrin zers. weder Wasserstoffsuperoxyd, noch verflüssigt es Stärkekleister. (BPar. [3.] **5**. 290. [13/2.*].) SACHSSE.

Lebel, *Bemerkungen zu Bechamps vorstehender Mitteilung.* Eine große Anzahl von Mikroben der Luft und des W. widerstehen selbst beträchtlichen Gaben von Phenol, so daſs dieses Reagens selbst zu ihrer Isolierung dienen kann. Die von BÉCHAMP beobachteten Thatsachen können daher eben sowohl den Mikroben der Luft, des W. oder selbst des Blutes zugeschrieben werden, als den Mikrozymen. Dieser Versuch kann daher die Existenz der Mikrozymen weder beweisen, noch widerlegen. (BPar. [3.] **5**. 291. [13/2.*].) SACHSSE.

E. Külz, *Glykogen.* Vf. hat durch Fütterungsversuche den Nachweis geführt, daſs aus Eiweiſs Glykogen gebildet werden kann. Weitere an Hühnern und Kaninchen angestellte Verss. ergaben übereinstimmend, daſs nach 6-tägigem Fasten eingeführter Harnstoff den Glykogengehalt der Leber unzweifelhaft zu steigern vermag. Vf. teilt ferner zahlreiche Verss. mit, welche den Zweck hatten, festzustellen, ob durch Einfuhr von Säuren, die dem Molekül des Traubenzuckers nahestehen, eine Steigerung im Glykogengehalte zu erzielen sei. Folgende Stoffe sind als Glykogenbildner bei Kaninchen anzusehen: Dextrose, Saccharose, Laktose, Glycerin, Erythrit, Quercit, Dulcit, Dextronsäure, Zuckersäure, Schleimsäure, weinsaures Natron. In der Leber des Huhnes sind die folgenden Stoffe im stande, eine Anhäufung von Glykogen zu stande zu bringen: Stärke, Dextrin, Dextrose, Inulin (sehr gering), Lävulose, Inosit, Sorbin, Galaktose, Raffinose, Rohrzucker, Milchzucker, invertierter Milchzucker, Methylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Erythrit, Quercit, Dulcit, Mannit, Saccharin ($C_6H_{10}O_5$), Isosaccharin, Glykuronsäureanhydrid, dextronsaurer Kalk. Aus Verss., den Glykogenbestand eines Tieres zum Schwund zu bringen, folgert Vf. ferner: Während man in der angestrengten Bewegung ein mächtiges Mittel besitzt, das den Glykogengehalt der Leber in wenigen Stunden sicherer auf ein Minimum zu reduzieren vermag als eine 20-tägige Karenz, und selbst dann seine Wirkung nicht versagt, wenn es sich um sehr schwere und sehr gut ernährte Tiere handelt, weist der Glykogenbestand der Muskulatur unter demselben Einflusse noch sehr bedeutende Zahlen auf. Das Muskelglykogen des Hundes kann dem völligen Schwunde sogar trotzen, wenn man der angestrengten Bewegung eine 14—15-tägige Karenz im Chloralschlafe unter Entziehung von Glykuronsäure nachfolgen läſst. Unter dem Einflusse der Strychninvergiftung wird der Glykogenbestand der Schenkel bei Fröschen wie Kaninchen sehr erheblich vermindert. Es ist sogar möglich, bei Kaninchen sowohl das Leberglykogen wie das äuſserst widerstandsfähige Muskelglykogen durch geeignete Strychninvergiftung schon in 3—5 Stunden zum völligen Schwund zu bringen, resp. auf ein Minimum zu reduzieren. (Festschr. z. 50-jähr. Doktor-Jubelfeier des Herrn C. Ludwig. Marburg 1890. 69—121. CPh. **4**. 788—91. 14/3.) SACHSSE.

Friedrich Krüger, *Eisengehalt der Leber- u. Milzzellen in verschiedenen Lebensaltern.* Die bisher ausgeführten Eisenbestimmungen an Leber und Milz sind wegen der Mangelhaftigkeit der Methoden unzuverlässig. Bald wurden die bluthaltigen Organe verarbeitet, bald erst nach ihrer Durchströmung u. Entblutung. Wenn auch im letzteren Falle die gefundenen Zahlen genauer sein dürften, so bleibt es doch auch hier ungewiſs, wieviel von dem gefundenen Eisen auf Rechnung der spezifischen Zellen und wieviel auf das Bindegewebe, die Gefäſse etc. zu bringen sei. Durch AL. SCHMIDT ist nun neuerdings eine Methode ausgebildet worden, durch welche die Zellen der Milz u. der Leber derart isoliert werden können, daſs sie, frei von Blutfarbstoff, Zwischenzellenflüssigkeit und dergleichen, ihre vitalen Eigenschaften vollkommen beibehalten. Die Methode der Isolierung der Leber- und Milzzellen zum Zwecke einer chemischen Analyse derselben zu benutzen, lag nun nahe, u. Vf. veranlaſste daher C. MEYER u. M. PERNÒU Eisenbestimmungen an den Zellen der Leber

u. Milz auszuführen, wobei in vergleichender Weise Föten, neugeborene u. erwachsene Tiere zur Vergleichung herangezogen wurden.

Vf. legt die erhaltenen Resultate in zwei Tabellen nieder, aus denen wir hier wenigstens die Durchschnittszahlen wiedergeben. Dieselben geben an, wieviel Prozente Eisen das betreffende Organ enthielt, auf Trockensubstanz bezogen minus dem Kochsalzgehalt (von der zur Isolierung der Zellen benutzten physiologischen NaCl-Lsg. herrührend). Die Maſse in Zentimetern, unter Föten, beziehen sich auf die Längen derselben, gemessen von der Nasenspitze bis zur Schwanzwurzel, die Zeitangaben, unter Kälber, bedeuten deren Alter.

Eisengehalt der Leberzellen.

Föten.						
20—30 cm	30—40 cm	40—50 cm	50—60 cm	60—70 cm	70—80 cm	80—100 cm
0,3586	0,2143	0,1402	0,1814	0,2960	0,3092	0,1809
Kälber				Ochsen	Kühe	—
1. Woche	2. Woche	3. Woche	4. Woche	ca. 3-jähr.	tragend	—
0,1800	0,0863	0,0496	0,0322	0,0246	0,0276	—

Eisengehalt der Milzzellen.

Kälber.						
1. Woche	2. Woche	3. Woche	4. Woche	5. Woche	8-10. Woche	—
0,0567	0,0574	0,0576	0,0508	0,0517	0,0460	—
—	Föten	Ochsen	Kühe		—	—
—	80—100	—	tragend	nicht trag.	—	—
—	0,0756	0,4679	2,4364	2,1765	—	—

Hieraus ergiebt sich: 1. Der Eisengehalt der Leberzellen von Föten ist ein sehr hoher, er ist im Durchschnitte zehnmal gröſser als der erwachsener Tiere. 2. Der Eisengehalt der fötalen Leberzellen ist in den verschiedenen Entwickelungsstadien der Föten ein verschiedener; er nimmt vom Beginn der Schwangerschaft bis etwa zum Ende der ersten Hälfte derselben stetig ab, steigt dann alsdann wieder empor u. erreicht 3—4 Wochen vor der Geburt ein zweites Maximum. Von da ab bis zur Geburt sinkt der Eisengehalt plötzlich wieder und erhält sich während der ersten Woche nach der Geburt auf annähernd derselben Stufe. 3. Der Eisengehalt der Leberzellen von Kälbern aus der ersten Woche ist ca. siebenmal gröſser als der erwachsener Tiere, nimmt im Laufe der ersten Lebenswochen stetig ab und dürfte in der 5. u. 6. Woche den Wert erreicht haben, den die Leberzellen der erwachsenen Tiere aufweisen. 4. Der Eisengehalt der Leberzellen erwachsener Tiere zeigt viel geringere individuelle Schwankungen als der der Föten u. Kälber. 5. Ein nennenswerter Unterschied im Eisengehalte der Leberzellen von Ochsen u. tragenden Kühen ist nicht vorhanden. 6. Die Milzzellen von Föten aus der letzten Zeit der Schwangerschaft sind im Vergleiche zu denen erwachsener Tiere sehr arm an Eisen. 7. Der Gehalt der Milzzellen an Eisen nimmt nach der Geburt noch weiter ab und erhält

sich während der zwei ersten Lebensmonate auf annähernd derselben Höhe. 8. Es ist ein deutlicher Unterschied im Eisengehalte der Milzzellen von Ochsen u. Kühen vorhanden, die von Ochsen sind etwa fünfmal ärmer an Eisen als von Kühen. 9. Ein Unterschied im Eisengehalte der Milzzellen von tragenden u. nichttragenden Kühen liegt nicht vor. 10. Der Eisengehalt der Milzzellen erwachsener Tiere, namentlich der weiblichen, unterliegt gröfseren individuellen Schwankungen als der der Föten u. Kälber. (ZB. **27**. 439—58. 13/3. Dorpat.) SACHSSE.

Heinrich Brubacher, *Der Gehalt an anorganischen Stoffen, besonders an Kalk in den Knochen und Organen normaler und rhachitischer Kinder.* Nach den Erfahrungen VOIT's am Hunde bei Ernährung mit kalkarmem Futter schien es von Interesse, den Gehalt an Mineralbestandteilen, namentlich an Kalk, Magnesia und Phosphorsäure in den Knochen und den übrigen Organen normaler und rhachitischer Kinder zu bestimmen, um zu ersehen, ob sich bei letzteren hierin in den übrigen Organen die gleichen Veränderungen zeigen, wie sie bei den mit kalkarmem Futter rhachitisch gemachten Hunden gefunden worden sind. Von normalen Kindern stand dem Vf. zu Gebote: 1. Ein Knabe, 38 cm lang, Frühgeburt, der Entwickelung nach der 28. Schwangerschaftswoche entsprechend. 2. Ein Knabe, totgeboren, 47 cm lang. 3. Ein Mädchen von 4 Jahren, an Diphtherie gestorben. Aus den tabellarisch geordneten Resultaten werden folgende Sätze abgeleitet. I. Das Skelett wird mit zunehmendem Alter ärmer an W. und reicher an Asche und deren Hauptbestandteilen. II. Der Wassergehalt sämtlicher Weichteile nimmt mit dem Wachstume des Individuums ab, ebenso der Gehalt an anorganischer Substanz in dem trockenen fettfreien Organe. In richtiger Reihenfolge zeigen dies Muskeln, Haut und Eingeweide. Die in W. wl. Verbb. der Asche der Weichteile, Kalk und Eisen, nehmen in den meisten Fällen wie die Gesamtasche mit dem Alter ab, nur der Gehalt an Phosphorsäure nimmt zu. Im Gegensatze dazu weist E. VOIT bei Hunden mit dem Alter zwar auch eine Abnahme im Gehalte an W. und Gesamtasche nach, aber in den meisten Fällen eine Zunahme im Gehalt an Eisen und Kalk, nur im Blute der jungen Tiere war mehr Kalk enthalten. III. Knorpel und Spongiosa verhalten sich ebenso wie die Weichteile, d. h. sie zeigen mit dem Wachstume eine Abnahme des Wasser- und Aschegehaltes. IV. Der ganze menschliche Organismus nimmt während der Entwickelung absolut und wahrscheinlich auch relativ an Aschenbestandteilen zu, bis er im ausgewachsenen Zustande ein gewisses Maximum von anorganischer Substanz angesetzt hat. Der Bedarf an anorganischen Stoffen ist daher auch beim noch wachsenden Individuum ein ungleich gröfserer als beim schon ausgewachsenen. Der menschliche Säugling bedarf im ersten Lebensjahre täglich etwa 0,32 g Kalk nur für das Wachstum der Knochen, der ausgewachsene Organismus dagegen braucht nur äufserst wenig, um den geringen Verlust an Erdphosphaten zu decken. V. Zum Aufbau der Weichteile bedarf es nur sehr geringer Aschenmengen. Alle Weichteile sowie auch der transitorische Knochenknorpel und die Spongiosa weisen schon bei dem Fötus von 28 Wochen nicht nur keinen geringeren Gehalt an Asche, Kalk und Eisen als beim ausgewachsenen menschlichen Organismus auf, sondern sogar einen beträchtlich höheren, der mit dem zunehmenden Alter abnimmt und bei dem 4jährigen Mädchen vielleicht noch etwas höher ist als beim Erwachsenen.

Zur Analyse rhachitischer Organe stand dem Vf. ein viel gröfseres Material zur Verfügung (6 Kinder bis zum 13. Lebensjahre). Alle diese Fälle von Rhachitis haben das Gemeinsame, dafs die Knochen viel W. und wenig Mineralbestandteile enthalten. Die Erdphosphate, besonders das Calciumphosphat, sind in viel geringerer Menge vorhanden als im normalen Knochen. Die einzelnen Knochen verhalten sich hierin nicht gleich, sondern zeigen eine verschiedene Abnahme der Knochenerde, die stärkste bei den langen Röhrenknochen, eine geringere bei den Rippen und die geringste bei den Kopfknochen. Die prozentische Abnahme an Knochenerde betrifft die Corti-

calis, die Spongiosa und den Knorpel der Röhrenknochen, und zwar in annähernd gleichem Maſse, d. h. die älteren Knochenteile nehmen ebenso an anorganischer Substanz ab, wie die neugebildeten und in Umwandlung begriffenen Teile der Spongiosa und des Knorpels. Die Weichteile der rhachitischen Kinder sind, wie die Knochen, wässeriger als die der normalen Kinder. Infolge des gröſseren Wassergehaltes ist der prozentische Aschegehalt der frischen Substanz ein etwas geringerer als beim normalen Kinde; in der fettfreien Trockensubstanz aber ist er bei den Muskeln zumeist ein höherer, bei der Leber ziemlich gleich dem des normalen Organes. Besonders der Kalkgehalt dieser Weichteile ist in allen Verss. ein höherer als bei normalen Vergleichskindern. Dieser höhere Gehalt der Weichteile rhachitischer Kinder an Asche und an Kalk kommt entweder daher, daſs die Erdphosphate aus dem schon fertigen Knochen aufgelöst und in den Weichteilen zurückgehalten werden, oder daſs die Körpersäfte die aus der Nahrung aufgenommenen Kalksalze aus irgend einem Grunde nicht in den Knochen ablagern können, weshalb in den übrigen Organen eine gröſsere Menge davon angehäuft wird.

Es führt dies auf die verschiedenen Ansichten über die Entstehung der Rhachitis. Die Hypothese von der Auflösung der Erdphosphate aus den Knochen bei Rhachitis z. B. durch Milchsäure ist zu verwerfen. Es ist möglich, durch kalkarme Nahrung Rhachitis zu erzeugen, andererseits kann aber auch, wenn genügend Kalk in der Nahrung gegeben oder in die Säfte resorbiert wird, dennoch dieselbe durch Veränderung der Knochen, welche eine Ablagerung der Knochenerde erschwert, entstehen. Dieser letztere Fall stellt das dar, was man gewöhnlich als Rhachitis der Kinder beobachtet. Man wird wohl das Richtige treffen, wenn man mit KASSOWITZ annimmt, daſs das Wesen des gewöhnlich vorkommenden rhachitischen Prozesses in einem chronischen, entzündlichen Vorgange im Knochen zu suchen ist. Die Schluſsfolgerung, welche man für das therapeutische Handeln bei Rhachitis ziehen kann, läſst sich dahin aussprechen, daſs in denjenigen Fällen, wo dieselbe durch Kalkmangel entstanden ist, medikamentöse Kalkgaben den erwünschten Erfolg haben werden. In denjenigen Fällen aber, wo die Rhachitis nicht durch Kalkmangel entstanden ist, nach des Vf. Unterss. wohl bei der Mehrzahl aller Erkrankten, wird eine erhöhte Kalkzufuhr kaum eine Wirkung haben. (ZB. **27.** 517—49. 13/3. München, physiol. Inst.) SACHSSE.

Heinrich Rosin, *Indigorot.* Vf. ging von der Annahme aus, daſs die roten Farbstoffe mancher pathologischer u. normaler Harne mit dem Indigorot in Beziehung stehen könnten. Um diese Annahme zu beweisen, war es einerseits nötig, den Harnfarbstoff rein darzustellen, andererseits aber auch das Vergleichsobjekt, das pflanzliche Indigorot, ebenfalls zu isolieren. Beides ist nun nach längeren Verss. in befriedigender Weise gelungen. Als besonders beweiskräftig muſste man es noch erachten, wenn die Analysen u. Rkk. des vom Vf. dargestellten Harn- u. Pflanzenindigorots mit dem von BAEYER künstlich dargestellten übereinstimmten. Auch diese Übereinstimmung haben die beiderseitigen Analysen ergeben.

Zur Darst. des *Indigorotes aus Indigo* wurde derselbe mit sd. Chlf. erschöpft. Beim Abdestillieren der vereinigten Chlf.-Lsgg. fällt bei genügender Konz. das Indigorot mit etwas gelöstem Indigoblau als schön krystallinisches Pulver aus, u. das ursprünglich rote Chlf. nimmt eine immer braunere Färbung an, weil die braunen Farbstoffe sich länger u. leichter in Lsg. halten. Das auf dem Filter gesammelte Indigorot wird mit Chlf. ausgewaschen, bis dieses purpurn abflieſst. Zur Trennung von dem Indigoblau wird der Nd. mit Ä. behandelt, welcher nur das Rot auflöst, das Blau nur in nicht nennenswerten Spuren. Aus den konz. Ä.-Lsgg. fällt beim Erkalten das Rot in nadelförmigen, sternförmig gruppierten Krystallen aus. Dieselben sind bereits nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ä. analysenrein. Die Analyse ergab eine vollständige Übereinstimmung des aus der Pflanze dargestellten natür-

lichen Indigorotes mit dem von BAEYER künstlich dargestellten. Das Indigorot ist völlig isomer mit dem Indigoblau, beide haben die empirische Zus. $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

Das Indigorot ist unl. in k. u. h. W., in verd. Mineralsäuren, Alkalien, ferner in Benzin, Ligroin, PAe. Es ist l. am besten in Chlf., Eisessig, Ä., A., äther. u. fetten Ölen, Anilin, Phenol u. Chloralhydrat. Die Krystalle sehen bei auffallendem Lichte dunkelrotbraun bis schwarzrot, bei durchscheinendem Lichte granatrot aus und besitzen schön kupfernen Metallglanz. In amorphem Zustande (bei raschem Abdampfen der Lsg.) ist es kirschrot gefärbt u. zeigt dabei nur wenig Metallglanz. Konz. reine Salzsäure greift Indigorot weder in der Kälte, noch in der Wärme an, konz. Schwefelsäure l. dasselbe mit anfangs grauer, dann violetter Farbe auf. Hierbei bildet sich eine neue Verb., die *Indigorotsulfosäure*, die in W. u. A. ll., in Ä. u. Chlf. unl. ist. Bei Oxydation des Indigorots mit Salpetersäure etc. entsteht Isatin. Durch Reduktion in alkal. Lsg. entsteht ein farbloser Körper, der sich bei Luftzutritt wieder in Indigorot zurück verwandelt. Beim Erhitzen schm. das Indigorot nicht, sondern sublimiert mit violettroten Dämpfen, dabei tritt teilweise Zers. zu einem braunen Farbstoffe ein. Alle Lsgg. des Indigrotes haben ein Absorptionsspektrum im Grün, welches demjenigen des Fuchsins ähnelt. In sehr verd. Lsg. beginnt das Absorptionsband im Gelbgrün zwischen D u. E, dicht hinter D, bei D 12 E, erreicht bei D 18 E seine stärkste Intensität u. behält dieselbe bis ins Blaugrün, bis E 65 F. Von da nimmt die Absorption wieder ab u. erreicht bei F ihr Ende. Außerdem zeigt das ganze übrige violette Ende des Spektrums eine ganz leichte Verdunkelung. In konzentrierteren Lsgg. beginnt das Band ebenfalls bei D, verbreitert sich aber an seinem brechbareren Ende zwischen F u. G.

Vf. wendet sich nunmehr zu dem *Indigorot des Harns*. Dasselbe gehört zu denjenigen aus dem Harn darstellbaren Farbstoffen, welche in einem der farblosen Harnbestandteile ihr Chromogen haben. Zahlreiche Umstände beweisen, daß das Indigorot seine Herkunft den Indoxylverbb. verdankt. In größerer Menge läßt sich das Indigorot aus pathologischen Harnen gewinnen, in erster Linie aus denjenigen, welche die burgunderfarbene ROSENBACH'sche Rk. geben. Aber auch aus normalen Harnen läßt sich, wenn auch nur in sehr geringer Menge, Indigorot gewinnen, wie sich denn fast jedes pathologisch vermehrte Stoffwechselprod. in Spuren auch bei Gesunden nachweisen läßt. In bedeutenden Mengen läßt sich das Indigorot aus gewissen indicanreichen Tierharnen gewinnen. Insbesondere ergiebt der Pferdeharn eine sehr bedeutende Menge, auch der Ochsenharn ist reich daran, aus einigen Hundeharnen konnten dagegen nur sehr geringe Mengen gewonnen werden, u. der Kaninchenharn erwies sich frei von Indigorot (u. Indigoblau).

Faßt man die Entstehungsweisen des Indigorotes zusammen, so zeigt sich bei allen das Gemeinsame, daß sie in einer Zers. u. Oxydation der Indoxylverbb. bestehen, welche bald mittels Säuren u. Oxydationsmitteln erzielt wird, bald spontan durch Gärung u. Fäulnis auf ähnlichem Wege wie in der Pflanze erfolgt. Stets entsteht neben Indigorot auch Indigoblau, u. zwar in wechselnder Menge, so zwar, daß bei Anwendung von Wärme mehr Indigorot, bei Kälte mehr Indigoblau gewonnen wird. Die Darst. mittels Salpetersäure zeigte sich als die geeignetste, verwendet wurde an Indoxylverbb. besonders reicher Harn von an Ileus u. Bruchincarcerationen Erkrankten, u. endlich Pferdeharn. Die spezielle Darst. müssen wir hier übergehen, die Menge der erhaltenen Substanz ist gering, sie beträgt bei 300 l von an Indoxylverbb. reichen Harnen kaum 1 g. Die Krystalle des Farbstoffes stimmen in ihren Formen u. Aussehen vollkommen mit den aus der Pflanze gewonnenen überein u. haben auch genau dieselbe Zus.

Vf. bespricht nunmehr eine Reihe bekannter roter Harnfarbstoffe, welche entweder von ihren Beobachtern in richtiger Weise auf Indigorot gedeutet worden oder aber nicht benannt oder mit anderen Namen versehen worden sind, obwohl sie

mit Indigorot identisch sind. Hierzu gehören LEUBE's pathologischer Harnfarbstoff u. drei andere Fälle von roten Farbstoffen, welche CHIARI u. KAHLER u. a. beschrieben haben, ferner HELLER's *Urrhodin* u. PLÓSZ' *Urorubin*. Zu den vom Indigorot verschiedenen roten Harnfarbstoffen gehört dagegen a. der *Skatolfarbstoff*, den BRIEGER aus dem skatoxylschwefelsauren Kali dargestellt hat. Vf. tritt indes der Anschauung, als sei dieser Farbstoff als gesicherter Bestandteil des normalen und pathologischen Harnes aufzufassen, mit allem Nachdruck entgegen u. verweist dieselbe in das Gebiet der Hypothesen, welche auf Grund seiner Resultate sogar für unwahrscheinlich erklärt werden mufs. Es liegt durchaus kein Bedürfnis vor, irgend welche Rotfärbungen des normalen u. pathologischen Menschenharnes auf einen beim Menschen u. ohne Einverleibung von Skatol doch nur hypothetischen Skatolfarbstoff zurückzuführen. Zu den vom Indigorot verschiedenen roten Harnfarbstoffen gehört b. das von NENCKI u. SIEBER im pathologischen Harn gefundene *Uroroseïn*.

Weitere hier in betracht kommende Rotfärbungen, welche mit Indigrot verwechselt worden sind, sind c. die, welche der gelbe Harnfarbstoff nach Zusatz von Säuren erfährt, u. die Farbstoffe, welche d. als *Uroerythrin*, e. *Urohämatin*, f. *Giacosa's Farbstoff* u. g. *Urorubrohämatin* bezeichnet werden. Alle diese Farbstoffe lassen sich durch ihre Eigenschaften leicht von dem Indigorot unterscheiden.

Das gemeinsame Vorkommen von Indigorot u. Indigoblau, ihre vielen gemeinsamen Eigenschaften u. ihre Isomerie legten die Frage nahe, ob nicht der eine Körper in den anderen sich überführen liefse. Bei den Verss. hierüber war es dem Vf. aufgefallen, dafs der violettrote Dampf, den reiner, sublimierender Indigo erzeugt, spektroskopisch untersucht, neben dem Absorptionsbande des Indigoblaues im Orange auch das des Indigorots im Grün besitzt. In der That liefs sich eine Umwandlung von Indigoblau in Indigorot durch einfache Sublimation nachweisen, u. hieraus erklärt sich, weshalb in gewissen Fällen u. bei gewissen Methoden der Darst. bald der rote, bald der blaue Farbstoff sich bildet.

Aufser dem Indigorot konnte Vf. noch mehrere braune Farbstoffe von verchiedenen Eigenschaften aus dem Harne isolieren, welche vorläufig nur erwähnt werden, um nach gelungener Reindarstellung ausführlicher beschrieben zu werden. Bei der Darst. des Indigorots aus dem Harn gehen in das Chlf. gewisse braune Farbstoffe über, welche im Chlf. leichter löslich sind als Indigorot. Aber auch aus dem Pflanzenindigo können dieselben braunen Farbstoffe isoliert werden, u. es ist daher wahrscheinlich, dafs die genannten Harnfarbstoffe zum Teil ebenfalls als Indigofarbstoffe anzusehen sind. (VAr. **123**. 519—66.) SACHSSE.

N. Zuntz, *Fettresorption im Dünndarme*. Verss. an Hunden zeigten, dafs weder künstliche oder natürliche Emulsionen, noch Seifenlsgg. in nennenswerter Weise resorbiert werden, während die Resorption sofort eine erhebliche wurde, wenn der Lsg. ausgeprefster Pankreassaft u. Galle beigemischt war. Galle allein genügte nicht zur Resorption. Es folgt aus diesen Verss., dafs die Leistung des Bauchspeichels für die Fettresorption mit der bisher allein in Betracht gezogenen Spaltung des Neutralfettes nicht erschöpft ist, dafs vielmehr noch eine bisher unbekannte Wirkung des Sekretes, sei es auf das Fett, sei es auf das Darmepithel für die Resorption notwendig ist. Trotz der energischen fettspaltenden Wirkung des Bauchspeichels nimmt man an, dafs Ggw. einer mäfsigen Menge freier Fettsäuren das Fett verdaulicher macht. Zur Prüfung dieser Annahme wurde Kakaobutter, welche besonders wenig zur ranzigen Zersetzung neigt, einerseits pur, andererseits mit 6% Ölsäure vermischt gefüttert. Es ergab sich in der That eine Förderung der Resorption durch den Ölsäurezusatz, schwach u. zweifelhaft bei kleineren Fettgaben, welche mit dem übrigen Futter gemischt waren, erheblich, wenn gröfsere Menge des Fettes ohne Zugabe verabreicht wurden. (VDN. **63**. II. 179. Sept. 1890. Bremen.) SACHSSE.

Immanuel Munk und **A. Rosenstein,** *Die Resorption im Darme* (Forts. von **91.** I. 461). Im Anschluſs an die nachgewiesene Spaltung des sehr hoch schm. Walrats haben Vff. noch das Schicksal eines anderen Fettsäureäthers, des Ölsäureamyläthers, untersucht. Die innerliche Verabreichung desselben ist, wie Vff. durch Verss. am Hunde und an sich selbst feststellten, durchaus unbedenklich. Im Darme wird der Ölsäureamyläther nach Verss. an dem Patienten mit der Lymphfistel ebenfalls zum Teile gespalten, die so frei gewordene Ölsäure wird resorbiert, mit Glycerin synthetisch zu Oleïn umgebildelt, das als solches in die Darmlymphe übertritt. Von der abgespaltenen Ölsäure aber war etwa $^1/_6$ der gesamten Menge der Synthese entgangen und in Form von freier Ölsäure bis in die Darmlymphe übergewandert. Wenn nun ungeachtet dieser im Darm zweifellos erfolgten Spaltung des Ölsäureamyläthers nichts beobachtet wurde, was auf Wirkung des abgespaltenen Amylalkohols zu schieben wäre (Kopfschmerz, Benommenheit etc.), so kann dies nur daran liegen, daſs die Abspaltung langsam und allmählich erfolgt, so daſs es nie zur Anhäufung gröſserer Mengen kommen kann. Bei künstlicher Pankreasverdauung wurden innerhalb 6 Stunden rund 16 % des Ölsäureamyläthers gespalten.

Wenn es sich bei der Fettresorption lediglich um die Einpressung der durch die Verdauungssäfte gebildeten, mäſsig feinen Fetttröpfchen in das Protoplasma der Zottenepithelien handelt, so müſsten dann ebensogut wie Fetttröpfchen alle möglichen festen Partikelchen, sobald ihr Ausmaſs dem der Fetttröpfchen entspricht, in die Zottenmuskeln und das Chylusgefäſs gelangen können. Vff. haben diese Möglichkeit geprüft, indem sie dem Patienten mit der Lymphfistel auf das feinste zerriebene Pflanzenkohle in passender Form eingaben und dann die Lymphe mikroskopisch untersuchten. Kohleteilchen konnten indes nicht entdeckt werden.

Zur Prüfung, ob Öl vom Mastdarme resorbiert wird, erhielt der Patient ein Ölklysma, bestehend aus 15 g Lipanin, das durch Schütteln mit 0,4 %ig. Salzsäure emulgiert war, alsdann wurde die Lymphe untersucht. Nach dem Ölklysma steigt schon in den ersten beiden Stunden der prozentische Fettgehalt der Lymphe auf das Dreifache des vorherigen Wertes an und erreicht in der 3. und 4. Stunde das Maximum, das den Wert der Hungerlymphe um das Sechsfache übersteigt. In der 7. und 9. Stunde sinken die Fettprozente wieder ab, sind aber immer fast noch viermal so groſs, als vor dem Klysma. Von dem in Emulsionsform per rectum einverleibten Öle wird mindestens 3,7 bis 5,5 % resorbiert.

Die Frage, ob das im Darme resorbierte Eiweiſs seinen Weg in die Lymph-, bez. Chylusbahnen oder direkt in den Blutstrom nimmt, scheint nach Verss. von Schmidt-Mühlheim zu gunsten des direkten Überganges in die Blutbahnen entschieden zu sein. Allein bei kritischer Beleuchtung scheint das eingeschlagene Versuchsverfahren nicht ganz eindeutig, und es erhob sich daher die Frage, ob es nicht möglich sei, aus dem Falle der Lymphfistel am Menschen einen bestimmten Anhalt für oder wider den Übertritt des Nahrungseiweiſses aus der Darmhöhle in die Chylusbahnen zu gewinnen. Aus den in dieser Beziehung gemachten Beobachtungen läſst sich so viel mit Sicherheit erschlieſsen, daſs nicht das geringste Anzeichen vorhanden ist, das im Sinne des Übertrittes des im Darme resorbierten Eiweiſses in die Chylusbahnen verwertet werden kann. Es bilden somit die Blutbahnen der Darmschleimhaut die Abzugswege für das aus der Darmhöhle durch Resorption verschwindende Nahrungseiweiſs.

Von weiterem Interesse war auch die Frage, ob Kohlehydrate vom Darm aus in die Chylusbahnen übertreten. Der Vers. wurde an dem Fistelkranken durch Eingabe eines aus Zucker und Stärke bestehenden Kuchens gemacht. Das Resultat war eindeutig. Infolge der Zuckerresorption im Darme stieg der Zuckergehalt der Lymphe von 0,1 % allmählich mehr und mehr in die Höhe, so daſs er in der 7. und 9. Stunde mehr als das Doppelte des Hungerwertes betrug. Danach ist der Zucker zweifellos auch in die Lymphgefäſse des Darmes übergetreten, indes beträgt diese

Menge im günstigsten Falle nach Genuſs von 100 g Zucker nur $^1/_2$ % des im Darme resorbierten Zuckers.

Der Trockengehalt der Lymphe im nüchternen Zustande schwankt zwischen 3,57 und 5,72 %. Derselbe läuft annähernd der Eiweiſsmenge parallel. Bei 3,57 % fester Stoffe wurde der Eiweiſsgehalt zu 2,76 % ermittelt, bei 5,72 % zu 4,8 %. Also betrugen die übrigen festen Stoffe in der Hungerlymphe nur 0,81—0,92 %. Der Fettgehalt der Hungerlymphe wurde zwischen 0,06 und 0,22 % gefunden, und zwar in Abhängigkeit von der Zeit, die seit der letzten Fettaufnahme mit der Nahrung verflossen war, und von der Gröſse der Fettaufnahme. Anders verhält es sich mit dem Trockengehalte der Verdauungslymphe oder des Chylus. Da, wie aus dem Vorausgehenden hervorgeht, von den im Darme resorbierten Stoffen auſser einem verschwindenden Bruchteile von Zucker im wesentlichen nur Fettstoffe in die Chylusbahnen übertreten, so war schon a priori zu erwarten, daſs ceteris paribus der Gehalt der Verdauungslymphe an festen Stoffen ausschlieſslich durch den Fettgehalt derselben bestimmt wird, also mit zunehmenden Fettprozenten steigen, mit abnehmenden sinken wird. Diesen Erwartungen entsprechend, weist der Chylus in bezug auf alle anderen festen Bestandteile nur mäſsige Schwankungen (3,3—3,93 %) auf, während die nachweisbar vorhandenen groſsen Schwankungen im Trockenrückstande 3,99 bis 7,8 % der Verdauungslymphe ausschlieſslich von dem Fettgehalte derselben abhängen. Die Zus. der Lymphe, I in 100 Teilen in Grammen, II auf 100 Teile Lymphasche berechnet) war:

	NaCl	Na_2CO_3	KH_2PO_4	$Ca_3(PO_4)_2$	$Mg_3(PO_4)_2$	$Fe(PO_4)_2$	Summe
I	0,583	0,217	0,028	0,028	0,009	0,0025	0,8675
II	67,0	24,9	3,2	3,2	1,1	0,3	100

Nach den Beobachtungen der Vff. enthält die Lymphe, bez. der Chylus nie zuckerbildendes Ferment, während die von Lépine (**90**. II. 248. **91**. I. 511) behauptete Ggw. eines zuckerzerstörenden Fermentes weder von diesem bewiesen, noch durch die Beobachtungen der Vff. gestützt wird. (VAr. **123**. 484—518.) Sachsse.

Graham Lusk, *Einfluſs der Kohlehydrate auf den Eiweiſszerfall.* Eine mittlere gemischte Kost, welche den kräftigen Arbeiter dauernd auf seinen stofflichen Bestand erhält, reicht für den schon abgemagerten Diabetiker nicht hin, denn derselbe büſst dabei noch Eiweiſs u. Fett von seinem Körper ein. Handelt es sich dabei nur um die Wirkung des Wegfalls des Eiweiſs u. Fett ersparenden Zuckers, so müſste ein Diabetiker bei einer nur aus Eiweiſs u. Fett bestehenden kohlehydratfreien Nahrung, bei welcher er keinen oder nur wenig Zucker im Harn ausscheidet, unter sonst gleichen Verhältnissen nicht mehr Eiweiſs u. Fett verbrauchen wie der Gesunde bei gleicher Nahrung. Einen Vers., wie weit der Wegfall der Kohlehydrate in der Nahrung des Gesunden den Eiweiſszerfall beeinfluſst, hat Vf. an sich selbst angestellt. Aus demselben geht in der That hervor, daſs beim Ausfall der Kohlehydrate aus der Nahrung bei gleichbleibender Eiweiſszufuhr ganz beträchtlich mehr Eiweiſs im menschlichen Körper zur Zers. gelangt. Die Kohlehydrate schützen eine gewisse Menge Eiweiſs vor der Zers., u. zwar haben dieselben, wie aus den Verss. von Voit am Hunde bekannt ist, eine gröſsere Wirkung in dieser Beziehung wie das in der Nahrung zugeführte oder im Körper abgelagerte Fett. Nach anderweit gemachten Erfahrungen kann es nicht zweifelhaft sein, daſs beim Wegfalle der Kohlehydrate aus der Nahrung eine entsprechende Menge Fett im Körper mehr verbrannt wird. Daraus ist wohl klar, daſs, wenn beim Diabetiker ein groſser Teil des in der Nahrung eingeführten oder im Organismus entstandenen Kohlehydrats unverwertet als Zucker im Harne abgeschieden wird, notwendig das gleiche eintreten muſs, d. h. daſs beim Diabetiker bei gleicher Nahrung mehr Eiweiſs u. mehr Fett zers. werden muſs, wie beim Gesunden. Dies haben in der That auch Pettenkofer u. Voit bei ihrem

Diabetiker festgestellt. Somit scheinen sich in der That alle Veränderungen des Stoffumsatzes bei der Zuckerharnruhr aus der Nichtzerstörung u. Ausscheidung des Zuckers ableiten zu lassen. Vergleicht man in dieser Beziehung einen Gesunden u. einen Diabetiker von gleicher Körperbeschaffenheit, so wird von dem letzteren bei der nämlichen Nahrung mehr Eiweifs zers., da bei ihm der das Eiweifs schützende Zucker ganz oder teilweise unverbrannt im Harne entfernt wird. Es wird ferner beim Diabetiker bei Zufuhr von Kohlehydrat anstatt des im Harne ausgeschiedenen Zuckers die äquivalente Menge von Fett verbrannt, so dafs er in diesem Falle mehr Fett zers. wie der Gesunde. Die O-Aufnahme u. CO_2-Abgabe ist dabei nicht wesentlich anders wie bei den Gesunden unter gleichen Verhältnissen. Nur dann, wenn man einen Gesunden von erheblich gröfserer Körpermasse mit dem Diabetiker vergleicht, nimmt der letztere weniger O auf u. scheidet weniger CO_2 aus. (ZB. **27.** 459—81. 13/3. München. Physiol. Inst.) SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Durand Woodman, *Notwendigkeit einer systematischen Beaufsichtigung von Brunnen in Städten.* Vf. hat mehr als dreifsig Brunnenwässer der Stadt Newark, N. J. untersucht, findet dieselben teilweise von sehr schlechter Beschaffenheit und fordert systematische Beaufsichtigung der Brunnenwässer mit Rücksicht auf die Gefahren, welche aus solchem W. für die Gesundheit entstehen können. (JAm. **13.** 44—49. Januar.) SACHSSE.

A. Celli u. **A. Scala**, *Über das Wasser der Tiber.* Vff. haben das W. der Tiber chemisch und bakteriologisch oberhalb, unterhalb und in seinem Verlaufe durch die Stadt Rom untersucht. Die Tiber führt eine mittlere Wassermenge von 180 cbm u. nimmt den Kanalinhalt von fast ganz Rom auf, der sich nach den Berechnungen VOIT's auf 60000 kg täglich beziffert. Trotzdem ist die Verunreinigung der Tiber eine relativ geringfügige, viel unbedeutender als z. B. die der Seine in Paris u. der Spree in Berlin. Diese Verunreinigung des Tiberw. nimmt auch sowohl in chem. als bakteriol. Hinsicht sehr bald ab. Vff. kommen deshalb zu dem Schlusse, dafs die Tiber bei ihrem Wassergehalte u. auch wegen ihrer Geschwindigkeit die Schmutzwässer der ganzen Stadt ohne jede Gefahr für die öffentliche Gesundheit aufnehmen könne. (Annal. dell' Ist. d'igiene sperim. Rom 1890; Hyg. Rundschau **1.** 133—34. Februar.) PROSKAUER.

Clifford Richardson, *Charakteristische Eigenschaften von Quell- u. Brunnenwässern eines dicht bevölkerten Gebietes.* Der Vf. teilt eine sehr grofse Anzahl von Wasseranalysen verschiedener Brunnen und Quellen des Distriktes Columbia mit, ohne Schlüsse allgemeinen Interesses daran zu knüpfen. (JACh. **5.** Nr. 1. Sep. vom Vf.) BODLÄNDER.

A. Scala u. **G. Allessi**, *Beziehungen zwischen der Beschaffenheit des Wassers und der Lebensfähigkeit der Wasserbakterien.* Vff. glauben, die bedeutende Vermehrung, welche die Bakterien des W. bei der Aufbewahrung desselben in Gefäfsen einzugehen pflegen, mit der Abnahme des CO_2-Gehaltes des W. in Beziehung zu bringen, da durch Einleiten von CO_2 in W. eine Verlangsamung der Keimvermehrung eintrat. Bei einem CO_2-Gehalte von 149,4 mg i. Liter blieb zwar die Keimvermehrung aus, aber die Keimzahl nahm langsam zu bei einem CO_2-Gehalte von 464,5, 449,5 u. 407,0 u. dann rapide zu, als die CO_2 von 407 auf 264 mg i. Liter sank. Bei einem anderen Vers. stieg die Keimzahl von 985 am 5. Tage auf 11935 am 10. Tage, während die CO_2 von 121 auf 163,5 mg pro Liter anwuchs. Die Ansicht der Vff. ist demgemäfs nicht haltbar u. nicht frei von Widersprüchen. (Boll. della Reale Accad. med. di Roma 1889/90. Hyg. Rundsch. **1.** 134—35. Febr.) PROSKAUER.

J. Huygens, *Die Unschädlichkeit von Saccharin als Surrogat von Zucker bei der Zubereitung von Nahrungsmitteln.* Der Gebrauch von kleinen Gaben chemisch reinen Saccharins während längerer Zeit ist für den gesunden Menschen durchaus unschädlich. Die toxische Gabe bei intravenöser Injektion betrug für Kaninchen 1—2 g pro Kilogramm Körpergewicht, eine tötende Gabe konnte nicht ermittelt werden. Die Erwägung, daſs die Einnahme einer solchen Dosis beim Menschen notwendig Erbrechen erregen muſs, berechtigt dazu, jede sekundäre giftige Wirk. auch viel gröſserer Dosen Saccharins, als zur Versüſsung der Speisen verlangt wird, zu verneinen. Die Mengen reinen Saccharins, nötig zur gewöhnlichen Versüſsung von Speisen und Getränken, vermögen die diastatische Wirkung von Speichel oder die peptonisierende Wirkung des Magensaftes nicht zu benachteiligen. Daher ist der Ersatz des Zuckers durch Saccharin in unseren Nahrungsmitteln als unschädlich anzusehen. (Diss. Amsterdam 1890; Hyg. Rundsch. **1**. 234. 15/3.) Proskauer.

Hittcher, *Mitteilungen aus der Versuchsmolkerei für Ost- und Westpreuſsen zu Kleinhof-Tapiau über den Alpha-Baby-Separator.* Dieser von dem Bergedorfer Eisenwerk gelieferte Separator stellt eine Abänderung des Bechtolsheim'schen Patentes (**91**. I. 43) dar. Milch, welche mit einer Temperatur von 29,5° in die Trommel gelangt, ergab im Mittel 14,83% Rahm, 84,87% Magermilch u. 0,30% Verlust. Die Rahmmenge schwankte zwischen 12,75—16%. Der Fettgehalt der Milch vor dem Zentrifugieren stellte sich im Mittel auf 3,406%, der der Magermilch auf 0,267% (0,25—0,29%), der Ausrahmungsgrad beträgt 93,33%. Es wurden 250,17 Pfd. Milch in 61,2 Min. verarbeitet. Der Einfluſs der Temperatur auf den Entrahmungsgrad stellt sich wie folgt:

Temperatur der zulauf. Milch	18,25° C.	0,29 %	Fettgehalt der Magermilch
„	16,3° „	0,31 „	„
„	15,2° „	0,42 „	„
„	13,0° „	0,475 „	„
„	12,25° „	1,405 „	„
„	11,1° „	1,18 „	„

Daſs der Fettgehalt bei einer unter 13° sinkenden Temperatur so rapide wächst, erklärt Vf. daraus, daſs die mit fallender Temperatur zunehmende Zähflüssigkeit der Milch bei einem gewissen Wärmegrade so groſs werden muſs, daſs der aus der Milch abgeschiedene, überaus konsistente Rahm nur noch unvollständig durch den schmalen Rahmschlitz auszutreten vermag und teilweise mit der Magermilch abflieſst; daher erhält man bei der Milch mit 12,25° u. 11,1° C. auch nur eine sehr geringe Rahmmenge, 5,60 u. 7,84%. (MZ. **20**. 153—54. Febr.) Proskauer.

M. Schrodt u. O. Henzold, *Butterfett.* Die milchwirtschaftliche Versuchsstation in Kiel hat vor mehreren Jahren Unterss. über die Schwankungen in dem Gehalte des Butterfettes an unl. u. an flüchtigen Fettsäuren begonnen, welche zu folgenden Schluſsfolgerungen berechtigen. Der Gehalt des Butterfettes an flüchtigen und an unl. Fettsäuren, sowie an Oleïn, ist von dem Stande der Laktationszeit abhängig. Nach dem Kalben behält der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren ungefähr zwei Monate lang seinen höchsten Stand, um dann mit dem Vorrücken der Laktationszeit eine allmähliche Abnahme zu erleiden. Der Gehalt an Oleïn erfährt dagegen eine allmähliche Steigerung. In der Altmilchperiode ist der Gehalt an unl. Fettsäuren ein höherer als in der Frischmilchperiode. Der Brechungsexponent des Butterfettes unterliegt nur geringen Schwankungen, die anscheinend weder durch den Stand der Laktationsperiode, noch durch die Fütterung hervorgerufen sind. Ein durch die Individualität bedingter Einfluſs auf die Zus. des Butterfettes machte sich nur in der Weise bemerkbar, daſs das Butterfett einer Kuh gröſsere Schwankungen in dem

Gehalte an flüchtigen Fettsäuren und an Oleïn, sowie in der Gröfse des Brechungsexponenten aufwies, als es bei dem von mehreren Kühen stammenden Butterfette der Fall war. Die durch winterliche Stallfütterung und sommerlichen Weidegang bewirkte Ernährung der Milchkühe hatte keinen Anteil an der Zusammensetzung des Butterfettes.

Im Anschlufs an diese Verss. haben Vff. noch die Brauchbarkeit der von ihnen benutzten Methode für die Zwecke der Unters. der Butter auf eine Beimengung fremder Fette geprüft, indem sie Mischungen von Butter mit Margarine herstellten u. den Gehalt derselben an flüchtigen u. an unl. Fettsäuren ermittelten, sowie auch die Jodzahl u. den Brechungsexponenten bestimmten. Es wurde gefunden: I flüchtige Fettsäuren (ccm $^1/_{10}$ Normallauge), II unl. Fettsäuren $^0/_0$, III Jodzahl, IV Brechungsexponent:

	I	II	III	IV
Butterfett	29,88	87,83	33,77	1,4600
Margarine	0,55	95,87	61,15	1,4650
Butterfett mit 5$^0/_0$ Margarine	28,53	87,89	34,12	1,4600
„ „ 10 „ „	26,64	87,92	34,46	1,4605
„ „ 15 „ „	25,08	88,30	35,81	1,4610
„ „ 20 „ „	23,95	89,19	36,42	1,4610
„ „ 25 „ „	22,11	89,75	39,19	1,4615

Nach den Untersuchungen des Butterfettes von 10 Kühen beträgt die niedrigste Zahl für die flüchtigen Fettsäuren 23,6 ccm, dagegen der höchste Wert für die unl. Fettsäuren 89,76$^0/_0$, für die Jodzahl 42,88 und für den Brechungsexponenten 1,4615. Wollte man diese Werte der Beurteilung einer Butter zu Grunde legen, so ist ersichtlich, dafs in dem vorliegenden Falle ein Zusatz von 20—25$^0/_0$ Margarine nicht nachweisbar ist. Stützt man sich nur auf die REICHERT-MEISSL-WOLLNY'sche Methode, so kann aufserdem unter Berücksichtigung der von anderen gefundenen niedrigen Zahlen für die flüchtigen Fettsäuren ein noch weit gröfserer Margarinezusatz der Entdeckung entgehen. Es wird daher ratsam sein, sobald ein niedriger Gehalt an flüchtigen Fettsäuren nachgewiesen wurde, auch den geringeren Schwankungen ausgesetzten Gehalt an unl. Fettsäuren zu ermitteln, wodurch der Nachweis eines Zusatzes fremder Fette eher ermöglicht wird. Ein reines Butterfett nämlich, welches eine niedrige Zahl für die flüchtigen Fettsäuren aufweist, pflegt nach den Beobachtungen der Vff. einen hohen Gehalt an unl. Fettsäuren zu besitzen. Hat nun eine derartige Butter einen Zusatz fremder Fette erfahren, so wird schon eine geringere Menge derselben genügen, den Gehalt der Mischung an unl. Fettsäuren über den äufsersten Grenzwert hinaus zu erhöhen. Die Ermittelung der Jodzahl ist infolge der grofsen Schwankungen, welche sie aufweisen kann, von keiner Bedeutung für den Nachweis fremder Fette. Soweit Butterfett als solches zu den refraktometrischen Bestimmungen benutzt wird, können dieselben nur dazu dienen, Zusätze von gröfseren Mengen fremder Fette aufzudecken. Diese Bestimmungen sind aber insofern wertvoll, als man in schneller Weise auf Butter, welche eines Zusatzes fremder Fette verdächtig ist, aufmerksam gemacht wird. (LVSt. **38**. 349—71. 26/2.) SACHSSE.

Albert R. Leeds, *Chemische und physikalische Veränderungen in der Milch durch Sterilisierung.* Der Unterschied in dem Verhalten zwischen roher, gekochter u. im Dampfbade sterilisierter Milch ist nicht so auffallend, wie man annimmt. Die Ndd., welche man auf Zusatz von Säure erhält, sind in allen drei Arten nahezu gleich. Um Unterschiede zu sehen, mufs man die Milch mit ihrem 20-fachen Volum W. verdünnen u. dann etwas Essigsäure zusetzen. Dabei entsteht in der rohen Milch ein Nd., der abfiltriert wird, das Filtrat giebt beim Kochen noch einen Nd. Milch,

welche 1 Stde. erhitzt oder 1/2 Stde. gekocht worden ist, giebt mit verd. Säure einen stärkeren Nd., giebt aber beim Kochen des Filtrates keinen Nd. weiter. Nennt man den durch Säure erhaltenen Nd. C (Caseïn), den durch Kochen erhaltenen A (Albumin) u. die dann noch in Lsg. bleibende Eiweifssubstanz P, so sind die Resultate mit den drei Milcharten folgende:

	Roh	Gekocht	Sterilisiert
Gesamtalbuminoide	3,303%	3,481	3,383
C (Caseïn)	2,814	3,129	2,928
A (Albumin	0,144	nichts	nichts
P Löslich	0,335	0,352	0,253

Da die Magenverdauung in saurer Lösung stattfindet, so mufs die vollständige Säurefällung in der erhitzten Milch einen Einflufs haben.

Durch längeres Erhitzen nimmt die Milch eine bräunliche Farbe an, wobei der Milchzucker verschwindet, für welchen eine Säure, wahrscheinlich Glucinsäure, auftritt. Das sind natürlich Veränderungen, die man niemals in der kondensierten oder sterilisierten Milch des Handels antrifft, und die daher nur theoretisches Interesse haben. Vf. weist dies durch den Vergleich einer amerikanischen u. schweizerischen kondensierten Milch mit normaler Milch nach. Derselbe giebt aufserdem noch die Analysen zweier Proben kondensierter Jersey-Milch, von Milch, welche er in unsauberen Läden armer Quartiere von Jersey gekauft hat, u. von Milch von Kühen, die teils mit Biertäbern, teils mit einem Gemisch von diesen u. Spülicht gefüttert worden waren. Letztere hatte einen unangenehmen Geschmack, schwachen Geruch nach Buttersäure u. stark alkal. Rk. (JAm. **13**. 34—43. Januar.) SACHSSE.

Medizinische Chemie.

S. Jourdain, *Vergiftung durch Muscheln.* Vf. bespricht die verschiedenen Ursachen, die hier wirksam sein können. Man hat die Ggw. eines Ptomaïns, des Mytilotoxins, angenommen, welches normal in der Muschel vorhanden zu sein scheint, ohne dafs diese ihre Unschädlichkeit verliert, welches aber unter Umständen sich darin bedrohlich anhäufen kann, namentlich, wie man annimmt, in solchen Muscheln, welche aus stagnierenden u. mit Hafenabfällen verunreinigten W. stammen. Letzterem widerspricht Vf., da er Vergiftungen hat eintreten sehen mit Muscheln, die aus dem hohen Meere stammten. Wenn wir also auch annehmen müssen, dafs das Mytilotoxin die Ursache der Vergiftungserscheinungen ist, so sind wir doch ohne Kenntnis über die Ursachen, welche dessen gefahrbringende Anhäufung bewirken. (Cr. **112**. 106—8. [12/1.*].) SACHSSE.

Würzburg, *Infektion durch Milch.* Man unterscheidet eine Infektion der Milch aus dem kranken Tiere selbst und nach Verlassen des Euters. Bei Infektion einer Milch kommen in Betracht Tuberkulose, Typhus, Cholera und Scharlach. Am gefährlichsten ist die Tuberkulose. Direkt infizierend wirkt die Eutertuberkulose, jedoch ist auch bei noch gesundem Euter die Gefahr der Ansteckung wahrscheinlich, wenn auch nicht gewifs. Bei anfangs keimfreier Milch können die Krankheitserreger auf verschiedene Weise hineingetragen worden sein. Sehr leicht ist es möglich, dafs das Personal, welches melkt oder die Gefäfse reinigt, den Infektionsstoff an sich trägt. Ferner ist nachgewiesen worden, dafs sowohl zur Reinigung, als auch zur Verfälschung W. benutzt wurde, welches die Keime enthielt. So verwendete ein Milchhändler zum Ausspülen seiner Gefäfse W. aus einem Bache, in welchem der Stuhl Typhuskranker entleert worden war, u. konnten die erfolgten Erkrankungen hierauf

zurückgeführt werden. Wie sehr auch auf den Aufbewahrungsort der Milch zu achten ist, geht daraus hervor, daſs bei einer Typhusepidemie nur diejenigen erkrankten, welche die Milch eines Händlers genossen hatten, dessen Tochter typhuskrank war. (Vortrag. 63. Naturforsch.-Vers. Bremen; VNa. **5**. 270—71.) PROSK.

F. Kraus, *Respiratorischer Gasaustausch im Fieber.* Aus den vom Vf. gewonnenen Zahlen ergiebt sich folgendes: In den ersten vier Fällen (Kranke, welche kurze Zeit fieberten) zeigte sich in Übereinstimmung mit den Resultaten von LEYDEN u. a., daſs ausnahmslos die Atemgröſse nicht unerheblich vermehrt, der prozentische CO_2-Gehalt verringert u., beides zusammengehalten, die absolute CO_2-Abgabe gesteigert ist. Als ergänzend zu LEYDEN's Angaben tritt noch das Resultat hinzu, daſs ebenso konstant im recenten Fieber auch die Zahlen für den O-Verbrauch pro kg u. Minute erhöht sich darstellen. In zwei Fällen von längerer Dauer des Fiebers tritt jedoch eine auffallende Verschiebung der Atemgröſse ein, u. eine Steigerung von O-Verbrauch u. CO_2-Abgabe tritt nicht mit gleicher Schärfe hervor. Analog verhalten sich zwei Fälle von Krebskachexie mit über die Norm gesteigertem N-Umsatze. Dann ergiebt sich das richtige Resultat, daſs Fieber möglich ist, ohne daſs die oxydativen Prozesse in einem Grade gesteigert sind, der bei dem vom Vf. angewandten Versuchsverfahren in ausschlaggebenden Zahlen sich äuſsert. Für das recente Infektionsfieber läſst sich die febrile Steigerung des O-Konsums als höchstens 20% der Norm erreichend angeben. Die Vermehrung des O-Konsums wird beim fieberhaften Prozesse von einer Erhöhung der CO_2-Produktion begleitet, welche sich bei den Versuchen des Vfs. so verhält, daſs der respiratorische Koeffizient durch das Fieber im wesentlichen unbeeinfluſst bleibt. Hält man die Gröſsenwerte der respiratorischen Koeffizienten zusammen mit den Ernährungsverhältnissen u. der Körperkonstitution der betreffenden Patienten, so ergiebt sich, daſs der respiratorische Koeffizient auch im Fieber nur abhängig ist von dem jeweiligen Ernährungszustande, vom Körperbestande u. dem der Zers. anheimfallenden Materie. Die Anhäufung saurer Zwischenstoffwechselprodd. im Blute reicht offenbar quantitativ nicht aus, ersichtliche Veränderungen des respiratorischen Koeffizienten hervorzubringen. (CPh. **4**. 758—60. 28/2.) SACHSSE.

W. Prausnitz, *Über die Verbreitung der Tuberkulose durch den Personenverkehr auf Eisenbahnen.* Vf. hat die Unters. über das Vorkommen von Tuberkelbacillen im Staube von Eisenbahncoupés, welche zwischen Berlin u. Meran liefen, angestellt. Der mit sterilem Handbesen zusammengefegte Fuſsbodenstaub wurde in einer sterilisierten Porzellanschale fein zerrieben u. gemengt u. etwa 0,4 g davon mit 10—15 ccm dest. W. aufgeschwemmt. Von dieser dicken Emulsion brachte Vf. je 1 ccm in das Abdomen zweier Meerschweinchen. In dieser Weise wurde an 5 Tagen der Staub von 10 Coupés in 4 Wagen unters. u. 20 Meerschweinchen injiziert. Er schlieſst aus den Unterss., daſs der Staub von Eisenbahnwagen, in denen man ein massenhaftes Vorhandensein von Tuberkelbacillen hätte vermuten können, zumeist diesen Infektionsstoff nicht enthielt. Nur in einem der 4 unters. Wagen, welcher übrigens auch am längsten im Kurs war, enthielt der Staub fast durchweg Tuberkelbacillen. Der langsame Verlauf der Krankheit der Versuchstiere, trotz der relativ sehr groſsen, zur Impfung verwandten Staubmenge, ferner das Gesundbleiben eines der Tiere lassen schlieſsen, daſs die in dem Staub dieses Wagens vorhandene Anzahl von Tuberkelbacillen nur gering war. (AH. **12**. 192—97. München.) PROSKAUER.

H. Meyer, *Wirksamer Bestandteil des Ricinusöles.* Nach Anschauung mancher Autoren beruht die purgierende Wirkung des Ricinusöles nicht auf der in ihm enthaltenen Ricinolsäure, sondern ist auf einen anderen im Ricinusöle enthaltenen Stoff zurückzuführen. Zur Entscheidung der Frage hat Vf. chemisch reine Ricinolsäure dargestellt u. diese in ihr Glycerid, sowie in *Ricinelaidinsäure* verwandelt. Alle die

genannten Präparate wirkten bei Katzen abführend. Zur Erklärung der abführenden Wirkung des Ricinusöles bedarf es also nicht der Annahme eines in demselben enthaltenen purgierenden Stoffes, sondern es ist in der Ricinolsäure der Träger dieser Wirkung zu erblicken. (Arch. für experim. Pathol. **28**. 145; Cm. 1891. 144. 21/2.)

SACHSSE.

Cadéac und **Meunier**, *Die physiologische und chemische Prüfung des Absinths.* Der Absinth besteht im wesentlichen aus 6 g Anisöl, 4 g Sternanisöl, 2 g Wermutöl, 2 g Corianderöl, 2 g Fenchelöl, 1 g Pfefferminzöl, 1 g Ysopöl, 1 g Angelikaöl, 1 g Mellissenöl; diesem Ölgemenge wrd 70%-iger A. zugesetzt, dem durch Petersilien oder Taubnessel eine grüne Farbe erteilt worden ist. Die schädlichen Eigenschaften glauben Vff. hauptsächlich dem Anis- u. Sternanisöle zuschreiben zu müssen, welche auf das Nervensystem eine giftige Wirkung ausüben, die Muskelkraft lähmen und selbst epilepsieartige Konvulsionen herbeiführen können. Dagegen halten die Vff. die Beimischung von Wermutöl für verhältnismäfsig unschädlich.

Im Gegensatz hierzu glauben jedoch OLLIVER u. LABORDE: 1. dafs das Absinthöl von allen äth. Ölen, welche in dem Getränke gleichen Namens vorkommen oder vorkommen können, das giftigste und gefährlichste sei. Diese Substanz allein ist die Ursache der epileptischen Anfälle, der Erschlaffung der Muskelthätigkeit u. dergl., welche der Absinthgenufs hervorruft. 2. Es ist ein Fehler, wenn man die Worte „heilsam u. mildernd" einer Substanz beilegt, von welcher die giftigen u. gefährlichen Eigenschaften des betreffenden Likörs herrühren. 3. Thatsächlich bilden der Absinthschnaps, sowie alle Liköre ähnlicher Art, die abführend genannt werden, Gifte, welche die Gesundheitspflege verwirft. 4. Der Begriff „Absinthismus" ist ebenso wie der Alkoholismus jener Wirkung angepafst, welche die beiden grofsen Feinde der öffentlichen Gesundheit und der Entw. des Menschengeschlechtes bilden. (ZNH. **4**. 11; VNa. **5**. 342.)

PROSKAUER.

Ferdinand Hüppe und **Hermann Scholl**, *Über die Natur der Koch'schen Lymphe.* II. Mitteilung (**91**. I. 466). Vff. sind der Meinung, dafs das Tuberculin KOCH's nicht im eigentlichen Sinne ein Glycerinextrakt sei, sondern, wie sie dies schon früher (l. c.) angegeben, durch Eindicken einer Kultur auf flüssigem Nährboden entstanden sei. Mit 50%ig. Glycerin gelang es nicht, aus Blutserumkulturen Proteïne zu extrahieren; dagegen war kein Unterschied zwischen dem Tuberculinum Kochii u. dem von den Vff. hergestellten Prodd., sobald die Kulturfl. von Tuberkelbacillen selbst genommen wurden. Aus den Fll. wurde durch A. der giftige Körper ausgefällt und eine wss. Lsg. des Nd. angefertigt. Letztere wurde in sterilisierten zugeschmolzenen Gläsern aufbewahrt. Die Röhrchen wurden Kaninchen unter aseptischen Kautelen unter die Haut geführt und nach einiger Zeit an einem Ende zerbrochen. so dafs die giftige Substanz einen Reiz, eine Chemotoxis auf bewegliche Zellen ausüben konnte. Das spec. Gift der KOCH'schen Lymphe gehört nicht zu den Proteïnen, sondern zu den Stoffwechselprodd. Was KOCH mit Glycerin zu extrahieren glaubt, sei bereits in der Kulturfl., welche durch ein Chamberlandfilter keimfrei gemacht ist, enthalten. (Bkl. **28**. 193—94. 23/2. [8/2.] Prag. Hyg. Inst.).

PROSKAUER.

G. Patein, *Analyse zweier pathologischer Flüssigkeiten.* Die erste Fl. war eine hydrocephalische und stammte von einem 30-jährigen, mit Schädelbruch behafteten Patienten. Die Fl. war rot, reagierte gegen Lackmus sehr schwach alkal. und enthielt in 1000 Tln. 25,25 g feste Stoffe, 6,43 g Chloride und 974 g W., aufserdem beträchtliche Mengen von Fibrin und Serumalbumin, dagegen keine Globuline. Die Färbung war durch Haemaglobin hervorgebracht. Die Albuminsubstanzen koagulierten nicht beim Kochen der Fl. in Ggw. zweier Tropfen Essigsäure.

Die zweite Fl. wurde bei der Operation von Spina bifida erhalten; sie reagierte

neutral und enthielt 13,8 g feste Stoffe, 8,4 g wasserfreie Salze und 6,4 g Chloride im kg. Die Albuminsubstanzen sind zwar nicht beim Kochen mit sehr verd. Essigsäure koagulierbar, fallen aber teilweise bei Abwesenheit der Säure heraus. (JPCh. [5.] **23.** 171—74). PROSKAUER.

Fritz Moritz, *Über die Kupferoxyd reduzierenden Substanzen des Harns unter physiologischen und pathologischen Verhältnissen.* Zur Bestimmung des Traubenzuckers im Harn benutzt Vf. eine der PAVY'schen ammoniakalischen Cu-Lsg. analoge: 80,78 g $CuSO_4 + 5$ aq. werden in 1 l W. gel.; die zweite Lsg. enthält 120 g Natriumhydroxyd im Liter und die dritte Lsg. ist eine 7,1 % NH_3-Lsg. Alle drei Lsgg. bewahrt man getrennt auf. 5, bezw. 2 ccm obiger Cu- und Natronlsg. mit 140 ccm der NH_3-Lsg. gemischt, reduzieren 10, resp. 4 ccm. einer 0,5 %ig. Dextroselsg. Wie bei allen Titrierungen, so setzt Vf. auch bei seinem Verfahren eine gewisse Übung voraus, um verläßliche Resultate zu erlangen. Bezüglich der anderen reduzierenden Substanzen im Harn spricht sich Vf. wie folgt aus: Der Gesamtharn eines Tages reduziert normaler Weise, wie eine 0,1—0,22 %ige Traubenzuckerlsg., bei konzentrierteren Urinen steigt die Reduktionskraft bis zu 0,36 %. Die Gesamtausscheidung schwankt in weiten Grenzen, wird bei reichlicher Kost, namentlich Eiweißnahrung vermehrt und im Hunger stark vermindert. Die Menge der reduzierenden Subst. steht in einem gewissen Verhältnisse zur ausgeschiedenen N-Menge, besonders kommen hierbei Kreatinin und Harnsäure in Betracht. Diese beiden Verbb. haben übrigens einen viel größeren Anteil an der Gesamtreduktion des Harns, als man bislang annahm (56 %). Pathologische Harne, namentlich die typischen Fieberharne, reduzieren im allgemeinen schon wegen ihres höheren Konzentrationsgrades stärker. Auch hierbei spielen Harnsäure und Kreatinin eine hervorragende Rolle.

Traubenzucker ist ein normaler Bestandteil des Harns; die FISCHER-JACK'sche Phenylhydrazinprobe tritt selbst bei normalen Harnen jedesmal ein, wenn man auf 10 ccm Harn 0,5 g Phenylhydrazinchlorhydrat und 1 g Natriumacetat verwendet und im Wasserbade 1 Stunde lang erhitzt. Nach 12 Stunden haben sich dann die nadelförmigen Krystalle des Phenylglykosazons gebildet. Die sichere Erkennung kleiner Mengen Zucker im Harn läßt sich durch die Gärprobe herbeiführen. Man nimmt hierzu ein Reagensglas, das mit durchbohrtem Kautschukstopfen versehen ist, durch den ein U-förmiges Glasrohr ragt; hierbei sind Kontrollproben nötig. Es werden angesetzt: 1. Gärungsröhrchen mit normalem Harn + 2 % Hefe; 2. mit Zusatz von 0,1 % Zucker; 3. ein Röhrchen und Fläschchen mit dem zu untersuchenden Harn + 2 % Hefe und 4. ein gleiches ebenfalls mit 0,1 % Zucker. — Wichtig zur Kenntnis der Diabetesfrage ist die physiologische alimentäre Glykosurie, die man kennen muß, um nicht Trugschlüsse abzugeben. Verfasser konnte in dieser Beziehung die Beobachtungen von WORM-MÜLLER, SEEGER u. a. bestätigen; er sah bei 4 von 6 gesunden Personen nach Aufnahme von Süßigkeiten und Champagner teils größere, teils geringere Mengen von Zucker (z. T. Dextrose, z. T. Laevulose) im Harn auftreten. Der Zuckergehalt bei dieser physiolog. Glykosurie schwindet bald wieder. (DAr. **46.** Nr. 3 u. 4; DMW. **17.** 231—32. Münch. Habilit.-Schr.). PROSKAUER.

Max Linde, *Über die Anwendung der Aseptinsäure in der Medizin.* Acidum asepticum ist das von BUSSE entdeckte Borcresolhydrogenperoxyd, eine wasserhelle, in W. l., wenig riechende und laugenartig schmeckende Fl. Mit Blut oder Eiter entwickelt die Aseptinsäure O; diese Gasbildung tritt nicht auf beim Zusammenkommen mit anderen eiweißhaltigen Fll., z. B. Milch, Eiweiß-Urin. Die Säure besitzt stark oxydierende Wirk. Vf. hat sie bei Diphtherie, Stomacace, tuberkulösen Abscessen, stark eiternden Wunden, Abszessen u. dgl. mehr mit Erfolg als 10 %ig. Lösung angewandt. Auch Brandwunden heilten mit 5 %ig. Aseptinsäure bestrichen sehr schnell; die Säure wirkt ferner blutstillend in 50 %ig. Lsg. Eine Giftwirk. war

nicht zu beobachten, auch wenn die Aseptinsäure zum Gurgeln verordnet war. (DMW. 17. 234—35. Hamburg-Eimsbüttel). PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. P. Headden, *Columbit und Tantalit von den Black Hills, Süd-Dakota.* Das Material, welches zu den folgenden Analysen gedient hat, unterscheidet der Vf. als *Columbit* (1.—25.), als *Tantalit* (26.—29.) u. als *Mangancolumbit*, (30. u. 31.), wobei er den Tantaliten nur jene isomorphen Mischungen beizählt, welche das Tantalat ganz überwiegend enthalten, während einzelne Columbite immer noch mehr Tantalat als Niobat führen (Nr. 10. 21. u. 22). Begründet wird diese Abgrenzung durch den Umstand, daſs an einem u. demselben Fundorte verschiedenste Mischungen der beiden isomorphen Salze vorkommen; so entstammen 1.—10. sämtlich der Etta-Grube. Sie sind nach steigendem Werte von D. geordnet, und in demselben Sinne wächst auch der Gehalt an Ta_2O_5, ein Satz, welcher übrigens auch für die Tantalite gilt. Selbst die einzelnen Individuen einer Krystallgruppe wechseln stark im Gehalte: so beziehen sich die Analysen 4., 8. u. 10. auf die drei Individuen einer im Ganzen etwa 15 kg schweren Krystallgruppe (der gröſste Krystall in des Verf's. Sammlung, auf den sich Analyse Nr. 5 bezieht, wiegt beinahe 7 kg). Der krystallographische Typus der Columbite ist meist ein tafelförmiger; prismatisch entwickelte Krystalle kommen nur bei den Mangancolumbiten vor. Wie so oft, sind auch hier die kleinsten Krystalle die flächenreichsten. — Die als *Tantalite* bezeichneten extremsten Glieder der Reihe stammen sämtlich aus Zinnseifen, also von sekundärer Lagerstätte. Dem entsprechend sind an ihnen nur selten Krystallflächen zu beobachten, unter denen 001, stark enteckt, vorherrscht. — Die als *Mangancolumbite* unterschiedenen Varietäten sind krystallographisch von den an Mangan ärmeren nicht unterscheidbar.

Aus dem Gange der Analysen sei nur die Trennung von Nb_2O_5 u. Ta_2O_5 hervorgehoben. Sie erfolgte nicht nach RAMMELSBERG's Methode (Schmelzen mit KF), sondern es wurde die Lsg. der beiden Säuren in HF (nachdem das Material mit $HKSO_4$ aufgeschlossen, ausgekocht, mit Schwefelammonium zur Entfernung von SnO_2 u. WO_3 u. mit schwefliger Säure zur Entfernung von Eisensulfür behandelt worden war) mit KF versetzt, zur Halbtrockne eingedampft u. in möglichst wenig kochendem W. gelöst. Das beim Abkühlen sich ausscheidende Doppelsalz von Fluortantalkalium wird mit durch Fluſssäure angesäuertem W. gewaschen, zum zweiten Male aufgelöst u. abgekühlt, worauf die Reinheit des Niederschlages u. Mk. zu prüfen ist. Das die Niobsäure enthaltende Filtrat wird mit H_2SO_4 versetzt und über W., dann auf dem Sandbade eingedampft. Dann wird durch Kochen mit W. Nb_2O_5 gefällt, während das zuerst gewonnene Tantalsalz durch Verbrennung in einer Atmosphäre von Ammoniumcarbonat in Ta_2O_5 übergeführt u. als solches gewogen wird.

1.—25. *Columbit;* unter den aufgeführten Fundorten sind Etta u. Bob Ingersoll-Grube die am längsten bekannten u. liegen wie die übrigen bis zu Nr. 16 nur wenige Kilometer voneinander entfernt in der Pennington County. Der Columbit kommt hier mit Beryll, Spodumen, Feldspat, bisweilen auch Quarz u. Zinnstein auf primärer Lagerstätte in granitischen Gesteinen vor, während die später entdeckten Fundorte des Nigger Hill Distrikt (18.—22., vermutlich auch 17.) den Columbit in Zinnseifen liefern. Die Analysen 23.—25. endlich sind, als auf sonstige nicht in Dakota gelegene Fundorte bezüglich, nur des Vergleiches wegen beigefügt.

1.—10. Etta-Grube; Analyse 5. bezieht sich auf das oben erwähnte gröſste Individuum, 4., 8. u. 10. auf die aus drei Krystallen bestehende Gruppe. — 11. Peerless-Grube; Krystallfragmente, von einer oberflächlich aufgefundenen Masse. — 12. Cora-Grube (?). — 13. Peerless-Grube (wie Nr. 11.). — 14. u. 15. Bob Ingersoll-Grube; das

am längsten bekannte, zuerst von Blake (1884) beschriebene Vorkommen, Fragmente eines grofsen gegen 800 kg schweren krystallinischen Aggregate. — 16. Sarah-Grube: der Fundort lieferte bis jetzt nur eine einzige zusammenhängende Masse, 20 zu 35 cm grofs. — 17. Unbekannter Fundort. — 18.—20. Mallory Gulch, Nigger Hill Distrikt; gleich wie Nr. 17 sind die Massen schon etwas zers., wie sich daraus ergiebt, dafs HCl Kalk, Magnesia u. Eisenoxyd auszieht. — 21. u. 22. Yolo-Grube, Nigger Hill Distrikt; es sind die einzigen Proben, welche mechanisch beigemengte SnO_2 (4,46 u. 4,64%) enthielten; trotz ihrem hohen Gehalte an Ta werden sie wegen der krystallographischen Ähnlichkeit den Columbiten zugezählt. — 23. Turkey Creek bei Morrison, Colorado; in dünnen Platten, welche etwas roten Feldspat einschliefsen und mit einem gelben Beschlag belegt sind. — 24. Haddam, Connecticut; durch Glanz, Farbe und Bruch von den aus den Black Hills beschriebenen Columbiten leicht unterscheidbar. — 25. Mitchell County, Nordcarolina; der vorigen Nummer sehr ähnlich.

26.—29. *Tantalite*, sämtlich aus Zinnseifen stammend. 26—28. Hebert's Placer, Grissly Bear Gulch, Pennington County, Süddakota. — 29. Coosa County, Alabama.

30. u. 31. *Mangancolumbit* vom Advance Claim am Elk Creek, etwa 3,5 km südlich von der Etta-Grube, Pennington County, Süddakota; die meist nur kleinen Krystalle besitzen im Gegensatze zu denen des Mangans ärmeren Columbit einen prismatischen Charakter.

	Na_2O_5	Ta_2O_5	SnO_2	FeO	MnO	CaO	Summe	Nb:Ta	Fe:Mn	D.
1.	54,09	18,20	0,10	11,21	7,07	0,21	100,88	6:1	8:5	5,890
2.	47,05	34,04	0,30	11,15	7,80	—	100,33	7:3	3:2	6,181
3.	46,59	35,14	0,18	7,44	10,94	—	100,29	7:3	2:3	6,245
4.	40,37	41,14	0,13	8,28	9,09	0,88[1]	99,89	5:3	1:1	6,376
5.	39,94	42,96	Spur	8,59	8,82	—	100,31	3:2	1:1	6,515
6.	35,11	47,11	0,35	8,37	9,26	—	100,20	5:4 (6. u. 7.)	1:1 (6. u. 7.)	6,612 (6. u. 7.)
7.	35,17	47,08	0,37	8,38	9,02	—	100,02			
8.	31,80	52,14	0,10	6,00	10,71	Spur	100,75	1:1 (8. u. 9.)	3:5 (8. u. 9.)	6,707 (8. u. 9.)
9.	31,31	52,49	0,09	6,10	10,71	—	100,70			
10.	29,78	53,28	0,13	6,11	10,40	—	99,78	1:1,08	4:7	6,750
11.	37,29	44,87	0,09	6,87	11,02	—	100,14	2,78:2	3:5	6,373
12.	37,91	44,55	0,09	6,70	11,05	Spur	100,30	2,83:2	3:5	6,393
13.	40,28	42,09	0,19	6,70	11,23	—	100,49	3:2	3:5	6,445
14.	80,98 (Na_2O_5 + Ta_2O_5)		0,09	6,18	13,42	—	100,67	7:2 (14. u. 15.)	1:2 (14. u. 15.)	5,901 (14. u. 15.)
15.	57,32	23,43	0,09	6,29	13,55	—	100,68			
16.	61,72	18,93	0,25	11,21	8,67	—	100,79	11:2	3:2	5,804
17.	40,07	42,92	0,20	9,73	7,24	—	100,16	3:2	3:2	6,565
18.	41,69	40,19	0,11	9,88	8,70	—	100,67	—	—	6,232
19.	40,48	40,97	0,15	9,95	9,03	—	100,58	—	—	—
20.	37,28	44,48	0,16	9,29	8,68	—	99,89	7:5	1:1	6,469
21.	24,40	57,60	0,41	14,46	2,55	0,73	100,15	4:5 (21. u. 22.)	5:1 (21. u. 22.)	6,592 (21. u. 22.)
22.	25,01	56,82	0,31	14,03	2,58	0,79	99,54			
23.	73,45	2,74	1,35[2]	11,32	9,70	0,61	99,17	1:0	8:7	5,383
24.	60,52	19,71	0,09	12,64	7,51	Spur	100,47	5:1	1,75:1	5,780
25.	70,98	9,27	0,17	12,21	7,30	0,80	100,73	13:1	8:5	n. best.
26.	6,23	78,20	0,68	14,00	0,81	—	99,92	1:8	19:1	7,773
27.	6,24	78,35	0,58	14,05	1,14	—	100,36	1:8	19:1	7,789

[1] Mit 0,10 MgO.

[2] Einschliefslich 1,14% WO_3.

	Nb_2O_5	Ta_2O_5	SnO_2	FeO	MnO	CaO	Summe	Nb:Ta	Fe:Mn	D.
28.	3,57	82,23	0,32	12,67	1,33	—	100,12	1:14	17:1	8,200
29.	8,78	71,37	5,38	8,44	5,37	—	99,34[1]	1:5	11:7	n. best.
30.	47,22	34,27	0,32	1,89	16,25	—	99,98	7:3	2:17	6,170
31.	45,66	35,53	0,38	2,29	16,25	—	100	7:3	2:17	n. best.

[1] Nach Abzug von 0,20% Glühverlust.

(Sil. [3.] **41.** 89—102. 1/3. [1/2.].) Nies.

N. H. Darton, *Notiz über das Vorkommen von Phosphoriten in Florida.* Der Vf. unterscheidet dreierlei Vorkommen: Phosphoritfels, dem Alter nach alttertiär, Konglomerat, vermutlich miocänen Alters, u. Gerölle rezenter Bildung. Die Bildung dieser Phosphorite, von denen die Konglomerate u. Gerölle nachweisbar mit dem präexistierenden Phosphoritfels in engster Verbindung stehen, ist der Vf. geneigt, auf eine Einw. von Guanolagern auf Kalksteinunterlage zurückzuführen. Nach der grofsen Verbreitung der Phosphorite in Florida scheint diese Halbinsel einer bedeutenden Wichtigkeit in der Phosphoritproduktion entgegen zu gehen. (Sil. [3.] **41.** 102—5. 1/2.) Nies.

S. L. Penfield, *Über die chemische Zusammensetzung des Aurichalcits.* Das Mineral, welches in Form sehr zarter radial gestellter Fasern dünne Lagen in einem unreinen Brauneisen bildet, stammt aus Utah und zwar vermutlich von der Kesler-Grube, Beaver County. Die Resultate der unter 1. u. 2. mit den ursprünglichen Werten, 3. u. 4. nach Abzug von 1,53%, resp. 0,64% $CaCO_3$ gegebenen Analysen bezieht der Vf. auf die schon von dem Entdecker der Spezies, Th. Böttger (1839), angenommene Formel $2RCO_3.3R(OH)_2$, welche unter 5. für Cu:Zn = 2:5 berechnet ist, während Belar (**90.** I. 331) $CuCO_3.3Zn(OH)_2$ annehmen zu müssen glaubt. Beigefügt ist unter 6. die Analyse eines von Berzelius (1836) analysierten Kunstproduktes, welches auf die durchaus analoge Formel $2ZnCO_3.3Zn(OH_2)$ hinweist (unter Nr. 7 berechnet).

	CO_2	CuO	ZnO	CaO	H_2O	Summe	D.
1. (gef.)	16,50	20,88	52,18	0,86	9,91	100,33	3,52
2. (gef.)	16,22	19,87	54,01	0,36	9,93	100,39	3,63
3. (korr.)	16,07	21,21	52,99	—	10,06	100,33	3,54
4. (korr.)	16,04	20,00	54,36	—	9,99	100,39	3,64
5. (ber.)	16,14	20,79	53,17	—	9,90	100	—
6. (gef.)	15,94	—	73,35	—	10,71	100	—
7. (ber.)	16,06	—	74,09	—	9,85	100	—

(Sil. [3.] **41.** 106—9. 1/2. [22/11. 90.] New-Haven. Min. Labor. d. Sheffield Scient. School.) Nies.

W. H. Melville, *Powellit (Calciummolybdat), eine neue Mineralspezies. Mit einem Holzschnitt.* Im westlichen Teile von Idaho, an einem Gebirgsrücken, welcher den Namen, „Seven Devils" führt, sind neuerdings wichtige Lager eines silberhaltigen Buntkupfererzes in einer Kontaktzone zwischen Kalkstein einerseits, Syenit, Granit u. Quarzit andererseits entdeckt worden. Mit einem stark zersetzten Erzstück, welches von einem Peacock genannten Bergdistrikt stammte, kamen zweierlei Mineralien vor, einmal ein hellbrauner nicht krystallisierter *Granat*, dessen Analyse unter Nr. 1 reproduziert ist und zu dessen Vorkommen der Vf. bemerkt, dafs ein in der Kombination ∞O.2O2 krystallisierter dunkelbrauner Granat in dem ganzen Distrikt weit verbreitet sei; sodann ein dem Scheelit ähnliches Mineral, das sich als wesentlich Molybdän neben Wolfram haltig u. als neu erwies. Die Analyse des *Granats* ergab:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CuO	CaO	MgO	Glüh.	Summe
1.	38,67	10,08	16,00	0,91	Spur	33,35	0,77	0,06	99,84

Der nach dem Direktor der geologischen Landesaufnahme der Vereinigten Staaten genannte *Powellit* krystallisiert in der aus den Flächen 111, 101, 001, 110 zusammengesetzten, den Scheelitformen außerordentlich ähnlichen Kombination, an der sich auch Spuren einer hemiedrischen Entwickelung vorfinden. Die Messungen führen zu a : c = 1 : 1,5445 (Scheelit : a : c = 1 : 1,5369). Die Analyse ergab:

	MoO_3	WO_3	SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	CuO	S	Summe	D.
2.	58,58	10,28	3,25	25,55	0,16	1,65	Spur	Spur	n. best.	99,47	4,526.

Die gefundene Menge MoO_3 erfordert 22,79% CaO, WO_3 2,48%, zusammen 25,28% CaO (gef. 25,55%). (Sil. [3.] **41**. 138—41. 1/2. [11/12. 90.] Washington. Chem. Lab. d. geol. Landesunters. der Ver. Staaten.) NIES.

W. H. Weed, *Bildung des Kalk- u. Kieselsinters als Absatz der heifsen Quellen unter Mitwirkung der Vegetation.* Dem uns statt der Originalarbeit allein zugänglichen Auszuge ist nur zu entnehmen, daſs es sich um die Resultate einer Unters. der Algen handelt, deren Lebensprozeſs die Kieselabsätze der Quellen des Yellowstone Parkes wesentlich bedingen. (Aus **9.** Jahresber. der geolog. Landesunters. der Ver. Staaten im Ausz. in Sil. [3.] **41**. 158—59. 1/2.) NIES.

W. F. Ferrier, *Über Harmotom aus der Umgebung von Port Arthur Ontario.* Das Mineral war bisher in Amerika nur von Sing Sing, New-York, und von New-York Island bekannt; der neue Fundort ist der Thunder-Bay-Distrikt am Lake Superior u. zwar vermutlich die Rabbit Mountain-Grube. Die Identifizierung der Vierlinge, welche auf Kalkspat aufgewachsen u. von amethystfarbenem Quarz, Fluſsspat u. Eisenkies begleitet sind, geschah durch eine Unters. vor dem Lötrohre. (Sil. [3.] **41**. 161. 1/2.) NIES.

H. A. Wheeler, *Notiz über Ferrogoslarit, eine neue Varietät des Zinkvitriols.* Der Name wird einem Zinkvitriol gegeben, welcher in Stalaktiten u. Überzügen über Zinkblende auf der Zinkerzgrube von Webb City, Missouri, vorkommt u. nach der unten reproduzierten Analyse 5% $FeSO_4$ enthält; es entspricht dies einem Verhältnis von Fe : Zn = 1 : 11.

$ZnSO_4$	$FeSO_4$	H_2O	SiO_2	Al_2O_3	Summe
55,2	4,9	39,0	0,4	0,4	99,9.

(Sil. [3.] **41**. 212. 1/3.) NIES.

H. L. Wells, *Über die Zusammensetzung des Pollucits und sein Vorkommen zu Hebron, Maine.* Das bisher nur aus Elba bekannte Mineral kommt am neuen Fundorte mit stark cäsiumhaltigem Lepidolith u. ebenfalls auf Cäsium reagierenden Beryll, Quarz u. Psilomelan in Hohlräumen des Gesteins vor, niemals krystallisiert. Durch die von S. L. PENFIELD ausgeführte optische Unters. wurde die Zugehörigkeit zum tesseralen Systeme bewiesen u. die Brechungsexponenten für Li = 1,5215, für Na = 1,5247 u. für Tl = 1,5273 bestimmt. Die sehr sorgfältig u. nach verschiedenen Methoden ausgeführten Analysen (1—3) führen sehr nahe übereinstimmend zur Formel $H_2R^I_4Al_4Si_9O_{27}$, welche unter Nr. 4 für Cs : K : Na = 128 : 5 : 27 berechnet ist. Der Vf. zeigt, daſs sich dieser Formel auch die Resultate der früheren Analysen ungezwungen unterordnen mit Ausnahme der älteren Analyse RAMMELSBERG's, aber einschlieſslich derjenigen von PLATTNER, letztere unter der selbstverständlichen Korrektur, daſs das von PLATTNER als Kalium betrachtete Element als Cäsium berechnet wird.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Cs_2O	K_2O	Na_2O	Li_2O	H_2O	Summe	D.
1. (gef.)	43,48	16,41	0,21	36,77	0,47	1,72	0,03	1,53[1]	100,62	2,985—2,987

[1] Hiervon 1,49% bei beginnender Rotglut, 0,04% bei stärkstem Erhitzen.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Cs_2O	K_2O	Na_2O	Li_2O	H_2O	Summe	D.
2. (gef.)	43,59	16,39	0,22	35,36	0,51	2,03	0,04	1,53[1]	99,67	2,976
3. (gef.)	43,51	16,30	0,22	36,10	0,48	1,68	0,05	1,50	99,84	2,977
4. (ber.)	43,55	16,45	—	36,38	0,48	1,69	—	1,45	100	—

[1] Hiervon 0,01% zwischen 165 u. 170°, 1,50% bei Rotglut, 0,03% bei noch stärkerem Erhitzen. — Eine weitere Bestimmung des Wassers ergab 0,03% zwischen 165 und 170°, 1,56% bei Rotglut und 0,02% bei stärkstem Erhitzen, in Summe 1,58%.

(Sil. [3.] **41.** 213—20. 1/3. [1/1.] New-Haven. Sheffield Lab.) Nies.

W. P. Headden, *Über schwarzen Rutil von den Black Hills mit einer krystallographischen Notiz von* **L. V. Pirsson.** *Mit einem Holzschnitt.* Die bis 3 zu 2 mm grofsen Krystalle sind verzwillingte Kombinationen der Formen 100, 101, 111 von rhombischem Typus. Sie kommen mit Muskovit und Zinnstein in Feldspat vor, doch entstammt das Zinn der Analysen nicht einer mechanischen Beimengung von Zinnstein. Der Fundort der nicht näher etikettierten Stücke ist höchst wahrscheinlich die Etta-Grube, Pennington County, oder ihre direkte Umgebung. Zwei Analysen ergaben:

TiO_2	FeO[1]	SnO_2	MnO	Summe	D.
90,78	8,10	1,32	Spur	100,20	5,294
90,80	7,92	1,38	Spur	100,10	5,294.

[1] Die Oxydationsstufe wurde nicht ausdrücklich konstatiert.

(Sil. [3.] **41.** 249—50. 1/3.) Nies.

Th. B. Comstock, *Vorkommen von Zinnerzen in Zentraltexas.* Es handelt sich um Zinnsteinlager in ältesten archäischen Schichten, welche an vier Stellen der Counties Llano und Mason in vermutlich bauwürdiger Fülle nachgewiesen wurden, wobei freilich an weiteren Stellen von unkundiger Seite Verwechslungen des Zinnsteins mit Keilhauit, Turmalin u. schwarzem Granat untergelaufen sind. (Sil. [3.] **41.** 251. 1/3. [24/1.] Austin. Texas.) Nies.

G. F. Kunz, *Diamanten in Wisconsin.* In den Goldwäschereien des Plum Creek, zur Rock Elm Township, Pearce County, gehörig, sind erstmalig 1887 von G. H. Nichols einige Diamanten aufgefunden worden, von denen drei im Gewichte von 25,32, 7,16 u. 3,32 Karat näher unters. wurden. (Sil. [3.] **41.** 252. 1/3.) Nies.

C. Schneider, *Zur Kenntnis basaltischer Hornblenden.* Die unten reproduzierten Analysen basaltischer Hornblenden ergeben unter sich u. im Vergleich mit einer Reihe älterer Analysen, welche der Vf. zur Diskussion heranzieht, eine grofse Übereinstimmung mit einziger Ausnahme des Verhältnisses zwischen Eisenoxyd u. Eisenoxydul. Nach dem Aussehen der Krystalle (eigentümlicher Glanz der Spaltungsfläche, angeschmolzene Kanten u. Ecken etc.) schliefst der Vf. auf spätere Umwandlung der Hornblenden und stützt diese Vermutung experimentell dadurch, dafs er durch Einw. von Wasserdampf bei Rotglut eine Überführung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd unter gleichzeitiger Verringerung der Aulöschungsschiefe beobachten konnte. So enthielt die Hornblende von Altenbuseck vor dem Glühen 6,27% FeO, nach dem Glühen nur noch 1,37% u. die Auslöschungsschiefe auf dem Prisma, welche vorher 6—8° betrug, war = 0 geworden. Es sind ihm demnach diese Hornblenden nur einzelne „Stadien einer wahrscheinlich durch vulkanische Wasserdämpfe erzeugten Umwandlung, welche den Eisenoxydulgehalt des ursprünglichen Minerals in Eisenoxyd umzuwandeln befähigt war.“ A. Knop bestätigt in einer Anmerkung die Mutmafsung Schneider's, dafs in den Hornblenden vermutlich auch etwas Zirkonsäure vorhanden ist, welche wohl durch die nicht zur Anwendung gekommene Methode vermittels Wasserstoffsuperoxyd bestimmbar gewesen wäre. Als Analogie

führt KNOP an, daß es BAILEY gelungen ist, nach dieser Methode im KOPPIT einen 3,39 % betragenden Gehalt an ZrO_2 nachzuweisen, der früher mit den Ceroxyden gewogen worden war. Ebenso erhielt R. SOLTMANN für den *Melanit* von Oberrothweil im Kaiserstuhl 1,28 % ZrO_2 neben nicht weniger denn 11,01 % TiO_2 (vgl. Referat in vorliegender Nummer.)

1. Aus Basalttuff, Goldkaute bei Ortenberg, Vogelsberg. — 2. Böhmisches Mittelgebirge. — 3. Härtlingen, Westerwald; die Abweichung gegen RAMMELSBERG's Analyse veranlaßte wiederholte Unters., welche aber gleiche Resultate ergab. — 4. Hoheberg zwischen Altenbuseck u. Großenbuseck bei Gießen. — 5. Wolkenburg im Siebengebirge. — 6. Laacher See.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Summe	D.
1.	40,66	4,99	14,89	10,84	0,57	12,38	12,80	1,59	1,77	100,49	3,249
2.	39,75	5,40	15,00	7,86	2,89	14,16	12,97	1,92	1,61	101,56	n. best.
3.	40,15	5,21	14,34	7,80	4,53	13,14	11,75	2,34	1,14	100,37	3,247
4.	40,14	4,26	14,30	7,07	6,48[1]	11,62	12,00	2,22	1,35	99,44	3,247
5.	39,29	4,86	16,57	9,18	3,19	10,40	12,90	n. best.		—	n. best.
6.	39,05	4,68	15,45	6,39	7,34[2]	11,28	13,75	1,34	0,94	100,22	3,245.

[1] Dabei 0,21 % MnO. — [2] Dabei 0,31 % MnO.

(ZKr. **18.** 579—84. 13/3. Karlsruhe. Min. Lab. d. Polyt.) NIES.

F. A. Genth, *Mineralogische Mitteilungen; mit krystallographischen Notizen* von **S. L. Penfield.** *Mit zwei Textfiguren.* (ZKr. **18.** 585—94. 13/3. — C. **90.** II. 595.) NIES.

A. Arzruni u. **A. Frenzel,** *Über den Ferronatrit.* Eine Wiederholung der Analyse seines *Gordaits* (C. **90.** II. 768) ergab FRENZEL die folgenden (A.), auf die Formel $3Na_2SO_4.Fe_2S_3O_{12} + 6H_2O$ (B.) beziehbaren Werte:

		SO_3	Fe_2O_3	Na_2O	H_2O	Summe
A.	(gef.)	50,85	17,69	20,22	11,90	100,66
B.	(ber.)	51,39	17,13	19,92	11,56	100.

Hiernach würde das Mineral mit MACKINTOSH's *Ferronatrit* (**90.** I. 336), den später auch GENTH u. PENFIELD (**90.** II. 595) beschrieben, identisch sein, weshalb FRENZEL den Namen „*Gordait*" zurückzieht. ARZRUNI's krystallographische Unterss. ergaben rhomboedrische Formen (10$\bar{1}$0, 11$\bar{2}$0, 0001, 10$\bar{1}$1, 10$\bar{1}$2) mit dem Axenverhältnisse a : c = 1 : 0,55278. (ZKr. **18.** 595—98. 13/3. Aachen u. Freiberg i. S.) NIES.

H. Baumhauer, *Über die Krystallisation des Nephelins. Mit einem Holzschnitte.* Durch neue Messungen u. wiederholte Ätzversuche bestätigt der Vf. den von ihm schon früher (1882 vergl. ZKr. **6.** 209) aufgestellten Satz, daß der Nephelin pyramidal, resp. trapezoedrisch hemiëdrisch u. in der Richtung der Hauptaxe hemimorph ist. (ZKr. **18.** 611—18. 13/3. Lüdinghausen.) NIES.

M. Weibull, *Über krystallisierten Fluocerit von Österby, Dalarne.* Das bisher nur im derben Zustande beobachtete Mineral kam in hexagonalen Krystallen, Prismen mit Pyramiden zweiter Ordnung vor. Die Messungen, die übrigens nur approximativ ausgeführt werden konnten, führten zu a : c = 1 : 1,06. Über die morphotropen Beziehungen giebt die folgende Tabelle Aufschluß:

	System	∞P	a : c
Eisenchlorid, Fe_2Cl_6	hexagonal	60°	1 : 1,235
*Tysonit, $[CeLaDi]_2F_6$	hexagonal	60°	1 : 1,3736
*Fluocerit, $[CeLaDi]_2OF_4$	hexagonal	60°	1 : 1,06
*Lanthanoxyd, La_2O_3	rhombisch	59°	1 : 1,213

Eisenglanz, Fe_2O_3	rhomboedrisch	60°	1 : 1,359
*Korund, Al_2O_3	rhomboedrisch	60°	1 : 1,364.

Bei den mit * bezeichneten Spezies erstreckt sich die Verwandtschaft auch auf den Formentypus; die gewöhnlich für Tysonit angenommene relative Gröfse der Vertikalaxe wurde des Vergleiches halber verdoppelt. Das künstliche Ceroxyd gehört dieser morphotropen Reihe nicht an, sondern ist tesseral. (ZKr. **18**. 619—20. 13/3. Alnarp. Schweden.) Nies.

L. Buchrucker, *Beitrag zur Kenntnis des künstlichen Babingtonits. Mit zwei Textfiguren.* Die an krystallisierter Bessemerschlacke von Hörde und Witkowitz, Mähren, ausgeführten Messungen führen zu dem Axenverhältnisse a : b : c = 1,13216 : 1 : 1,80990; bc = 95° 20′ 46″; ac = 111° 1′ 8″; ab = 85° 31′ 32″. Die Winkelwerte stimmen mit den früher von vom Rath am mährischen Vorkommen gefundenen sehr gut überein, so dafs die bedeutende Differenz in dem Axenverhältnisse wohl auf einen Irrtum zurückzuführen ist. Um die nahen Bezüge zum Pyroxen u. dem Pajsbergit auszudrücken, giebt der Vf. seinen Krystallen noch die weitere Stellung, dafs die beiden Hauptspaltungsrichtungen, in der ersten Stellung parallel dem Brachy- u. dem Makropinakoide angenommen, die eines Prisma werden; es ist dann für:

Babingtonit	a : b : c = 1,08066 : 1 : 0,62370
Pyroxen	a : b : c = 1,0903 : 1 : 0,5893
Pajsbergit	a : b : c = 1,0727 : 1 : 0,52104.

Für diese zweite Aufstellung berechnen sich dann die Axenwinkel für den künstlichen Babingtonit zu bc = 77° 32′ 44″; ac = 108° 34′ 0″; ab = 97° 6′ 55″. (ZKr. **18**. 624—27. 13/3. München.) Nies.

R. Soltmann, *Analyse eines Melanits von Oberrothweil im Kaiserstuhl.* Zum ersten Male wird für einen Granat ein Gehalt an Zirkonsäure nachgewiesen, dessen quantitative Bestimmung so durchgeführt wurde, dafs man die nach Knop's Methode erhaltene u. als zirkonführend erkannte Titansäure mit Disulfat aufschlofs, in W. löste u. mit Wasserstoffsuperoxyd behandelte. Der dabei entstehende weifse Nd. wurde mit Natriumkaliumcarbonat aufgeschlossen, in wenig W. u. HCl gel. u. die ZrO_2 durch kohlensaures Ammonium als weifses Pulver gefällt. Da nach den Resultaten der unten reproduzierten Analyse für die Granatformel zu viel Dioxyd vorhanden ist, so ist der Vf. geneigt, anzunehmen, dafs ein Teil des Titans nicht als TiO_2, sondern als Ti_2O_3 vorhanden ist.

SiO_2	TiO_2	ZrO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O K_2O
30,48	11,01	1,28	3,13	15,21	0,28	3,84	30,19	2,28	1,65

Glühverlust	Summe
0,19	99,54.

(ZKr. **18**. 628—29. 13/3. Karlsruhe. Min. Lab. d. Polyt.) Nies.

A. Hamberg, *Über Ganophyllit, einen manganhaltigen Zeolith.* Das Mineral findet sich in monoklinen Krystallen, deren Messung zu a : b : c = 0,413 : 1 : 1,831; ac = 93° 21′ führt, auf der Harstigsgrube, ist nach der Basis vorzüglich spaltbar u. giebt bei der Körnerprobe als Schlagfigur einen sechsstrahligen Stern. Warum das mehrmals ausdrücklich als „glimmerartig" bezeichnete Mineral den Zeolithen zugezählt wird, ist in der Originalarbeit hoffentlich besser motiviert, als in dem allein uns zugänglichen Exzerpte. Die Werte der unten gegebenen Analysen (A.) werden auf die Formel $H_{12}Mn_7Al_2Si_8O_{32}$ zurückgeführt, für welche ohne nähere Angabe der angenommenen Vertretungen folgende Werte unter B. berechnet sind:

		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	PbO?	K_2O	Na_2O	H_2O	D.
A.	(gef.)	39,76	7,90	0,83	35,65	1,13	0,20	0,20	2,50	2,04	9,79	2,84
	(gef.)	39,57	7,99	0,96	35,18[1]	1,09	—	—	2,89	2,32	n. best.	
B.	(ber.)	40,26	8,05	0,91	35,30	1,01	0,20	0,20	2,72	2,19	9,06	—

[1] Eine dritte Bestimmung ergab 34,63%.

(Aus Geolog. Foerening i. Stockh. Foerhandl. im Ausz.; ChZ. **15**. 58. 8/3.) Nies.

A. Hamberg, *Über Pyrophanit, ein neues, dem Titaneisen isomorphes Mineral.* Zusammen mit dem im vorhergehenden Referate besprochenen Ganophyllit findet sich auf derselben Grube ein Mineral in nach 0001 tafelförmig ausgebildeten hexagonalen Krystallen vor, deren Axenwerte, aus den untergeordnet auftretenden Flächen $02\bar{2}1$ u. $11\bar{2}0$ berechnet, mit denen des Eisenglanzes u. Titaneisens in der folgenden Zusammenstellung verglichen werden:

Pyrophanit	a : c = 1 : 1,369
Eisenglanz	a : c = 1 : 1,359
Titaneisen	a : c = 1 : 1,385.

Diesen morphologischen Bezügen entsprechend wird die Analyse unter Annahme der Vertretung nicht nur der TiO_2 durch SiO_2, sondern auch des Fe_2O_3 durch Sb_2O_3 (!) auf die Formel $Mn^{II}Ti^{IV}O_3$ bezogen:

SiO_2	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	Sb_2O_3	D.
1,58	50,49	46,92	1,16	0,48	4,537.

(Aus Geolog. Foerening i. Stockh. Foerhandl. im Ausz.; ChZ. **15**. 58. 8/3.) Nies.

J. P. Iddings, *Über vulkanische Gesteine von den Tewan Mountains, Neumexiko, und über das Vorkommen primären Quarzes in gewissen Basalten.* Die betreffenden Gesteine gehören verschiedenen Säuerungsstufen, von den Rhyolithen beginnend bis zum Extrem der Basalte an, sind sämtlich quarzführend, so zwar, das sich ein Zusammenhang zwischen der chemischen Zus. der Gesteine u. dieser Quarzführung nicht nachweisen läfst, indem in allen Klassen derselben der Quarz bald auftritt, bald fehlt. Der Quarz bildet porphyrisch eingewachsene, abgerundete Körner, „primäre Sekretionen oder Krystallisationen"; ihre Bildung ist der Vf. geneigt, in eine der sonstigen Erhärtung des Magmas vorausgehende Bildungsperiode zu verlegen u. die Mitwirkung von Wasserdampf unter hohem Drucke anzunehmen. (Aus 66. Bull. of the Unit.-St. Geol. Survey 1890 in Sil. [3.] **41**. 248—49. 1/3.) Nies.

H. A. Newton, *Das Meteor auf Raphaels Madonna di Foligno.* Die Unterss. des Vfs. lassen es im höchsten Grade wahrscheinlich erscheinen, dafs die Veranlassung zur Darst. der Feuerkugel auf dem genannten Bilde ein bedeutender Meteoritenfall gab, der sich nach den Berichten der Zeitgenossen am 4. Sept. 1511 an den Ufern der Adda bei Crema südöstlich von Mailand ereignete. Von diesem Falle herrührende Steine scheinen in keiner Sammlung mehr vorhanden zu sein. (Sil. [3.] **41**. 235—38. 1/3.) Nies.

Analytische Chemie.

A. Gawalowski, *Vorrätighaltung komprimierter Gase für analytische Zwecke.* Aus der durch Zeichnung erläuterten Beschreibung geht hervor, dafs man einen Syphon mit einem Entwickelungsgefäfse — beide müssen 9—12 Atmosphären Druck aushalten — gasdicht verbindet u. das im Entwickelungsgefäfse erzeugte Gas in den Syphon leitet; unter öfterem Umschütteln des Syphons bildet sich eine übersättigte Lsg. des betreffenden Gases, die zu analytischen Zwecken verwendet werden kann. Für einige Gase werden folgende Vorschriften gegeben: für Kohlensäureentwickelung

6 Tle. Natriumdicarbonat u. 5 Tle. Weinsäure oder 6 Tle. Natriumdicarbonat und 4 Tle. Oxalsäure oder 6 Tle. Natriumdicarbonat u. 8 Tle. Natriumdisulfat, kalt; für Ammoniakentwickelung: 12 Tle. Salmiak, 20 Tle. Kalkhydrat u. 3 Tle. W. Das Entwickelungsgefäfs ist hierbei in langsam angeheiztes Wasserbad zu senken u. bei Erreichung von 100° C. aus demselben zu heben, bis wiederum Temperatursteigerung im Entwickelungsgefäfse erwünscht scheint; für Schwefelwasserstoff: 10 Tle. Schwefeleisen, granuliert, u. 16 Tle. halbverdünnte englische Schwefelsäure, kalt; für Wasserstoff: aus Zink u. verdünnter Schwefelsäure in bekannter Weise. (Prag. Rundschau 1890. 1165; RPha. **2**. 33.) Arendt.

G. Denigès, *Salzsaures m-Phenylendiamin als Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd.* Erhitzt man einen Tropfen einer 10 %ig. Lsg. dieser Substanz mit einigen Tropfen W. und einem Tropfen Superoxyd einige Minuten zum Sieden, so erhält man eine sehr deutliche karminrote Färbung. Diese Rk. gestattet noch die Entdeckung von mindestens $^{5}/_{1000}$ mg Superoxyd in einem Tropfen W. Konzentriertere Lsgg. von Superoxyd mufs man vorher verd. Nitrite verhüllen die Rk., weil sie bekanntlich das Reagens gelb färben. Man kann dann folgende Modifikation eintreten lassen, welche von der Ggw. von Nitriten unabhängig macht. Man bringt in eine Röhre einige Tropfen des Wasserstoffsuperoxydes, 1—2 Tropfen des m-Phenylenchlorhydrates und 1 ccm Ammoniak, dann läfst man einige Minuten kochen. Das anfangs farblose Gemisch wird nach und nach blau, um so tiefer, je mehr Superoxyd vorhanden ist. Die blaue Farbe geht in Rot über, wenn man einige Tropfen konz. Natron- oder Kalilauge zusetzt. Gelegentlich dieser Mitteilung macht Vf. noch die Bemerkung, dafs bei der Prüfung auf Wasserstoffsuperoxyd mittels Molybdänschwefelsäure (**90**. I. 1029) letztere mit einer frischen 10 %ig. Lsg. von Ammoniummolybdat bereitet werden mufs, welche man mit ihrem Volum reiner, konz. Schwefelsäure mischt. Diese Lsg. hält sich unbestimmt lange Zeit, sie wird häufig nach kurzer Zeit bläulich, ohne dafs diese Färbung der Empfindlichkeit der Rk. Eintrag thut. Man erhitzt einige ccm, wobei die Fl. wieder farblos wird, und wenn man dann einige Tropfen Superoxyd zusetzt, so erhält man die vom Vf. angegebene schöne Gelbfärbung. (BPar. [3.] **5**. 293—94.) Sachsse.

Charles Lepierre, *Hydrotimetrie.* Vf. teilt eine Modifikation des hydrotimetrischen Verfahrens mit. Der Ausgangspunkt ist eine Lsg. von geschmolzenem Chlorcalcium in dem Verhältnisse von 0,25 g pro Liter (wie bei dem Verfahren Boutrou's). Man verwendet 100 ccm dieser Lsg. oder 0,025 g $CaCl_2$. Die Seifenlsg. ist so bereitet, dafs 25 ccm die 25 mg $CaCl_2$ in 100 ccm Wasser zers., d. h. dafs 1 ccm der Seifenlsg. 1 mg $CaCl_2$ zers., welches in 100 ccm W. gel. ist, was 1 cg $CaCl_2$ in einem Liter gelöst entspricht. Der hydrotimetrische Grad des Vfs. repräsentiert also die Anzahl Zentigramme Kalksalz, als $CaCl_2$ berechnet, welche das W. pro Liter enthält, u. der hydrotimetrische Grad wird angezeigt durch die Anzahl Kubikzentimeter der verbrauchten Seifenlösung.

Zur Bereitung der $CaCl_2$-Lsg. verwendet Vf. das reine Salz des Handels, welches bei niederer Temperatur geschmolzen wird. Um die Seifenlsg. darzustellen l. Vf. 10—11 g Bittermandelölseife (savon amygdalin), bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, in 1 l A. von 65—70° Gay-Lussac. Diese Lsg. neutralisiert fast genau die 100 ccm der angewandten $CaCl_2$-Lsg. und hat den Vorzug, dafs sie immer klar bleibt. Sollte die Seifenlsg. nicht genau den gewünschten Gehalt geben (25 ccm = 100 der $CaCl_2$-Lsg.), so kann man sie leicht durch Zusatz von A. von 70° darauf bringen. Um den bleibenden Schaum in 100 ccm der wss. Kalklsg. hervorzurufen, bedarf es 2 ccm überschüssiger Seifenlösung, was natürlich zu berücksichtigen ist, übrigens verbrauchen manche destillierte W. auch bis zu 3—3,5 ccm mehr bis zu der Endreaktion.

Zur Härtebestimmung in einem W. nimmt man 100 ccm desselben, ist dasselbe zu kalk- oder magnesiahaltig, so bilden sich Klümpchen, u. man muſs dann das W. passend mit destilliertem W. verdünnen, bis die Seifenlsg. nur eine opaleszierende Trübung hervorruft. Will man in dem W. das Calciumcarbonat, die freie CO_2 und die Magnesiasalze bestimmen, so unterwirft man dasselbe dem von BOUTRON und BOUDET angegebenen Verfahren, d. h. man bestimmt: 1. den Gesamthärtegrad, 2. den Grad nach Fällung der Kalksalze durch Ammoniumoxalat, 3. den Grad nach dem Aufkochen, wodurch CO_2 ausgetrieben und $CaCO_3$ gefällt wird, 4. den Grad nach Fällung des durch Kochen nicht gefällten Kalkes mittels Oxalats. Zur Fällung des Kalkes wendet man am besten eine Oxalatlösung an, welche in 100 ccm 2 g Oxalat enthält. Verbraucht man davon 5 ccm entsprechend 0,1 g krystallisiertem Oxalat auf 100 ccm des zu prüfenden W., so wird man fast in jedem Falle damit ausreichen.

Die Volumina der Seifenlösung sind nicht genau proportional dem Gehalte an Kalk- oder Magnesiasalzen. Bei sehr geringen Gehalten (2,5—15 cg $CaCl_2$ pro Liter) wird etwas mehr, bei sehr hohen Gehalten (40—50 cg $CaCl_2$ pro Liter) wird etwas weniger Seifenlsg. verbraucht, als der Theorie nach verbraucht werden sollte. Bei Gehalten zwischen 15—35 cg etwa stimmen Theorie u. Vers. ganz oder fast ganz überein. Bei höheren Gehalten (40—45) ist es demnach notwendig, das W. zu verdünnen, um in die Grenzen, innerhalb deren Proportionalität besteht, einzutreten. Magnesiasalze verhalten sich genau wie Kalksalze, die Behauptung von WANKLYN und CHAPMAN, daſs die ersteren $1^1/_2$ mal mehr Seifenlsg. zur Fällung brauchten als die ihnen äquivalenten Mengen der letzteren, ist also unrichtig. (BPar. [3.] **5.** 299—308. Climbra, Portugal.) SACHSSE.

Edgar F. Smith, *Die Elektrolyse metallischer Phosphate in saurer Lösung.* In ähnlicher Weise wie Kupfer vom Mangan durch Elektrolyse in einer, freie Phosphorsäure enthaltenden Lsg. getrennt werden kann (**90.** II. 76), gelingt auch die Trennung des *Kadmiums* vom *Mangan*. *Platin* kann durch Elektrolyse aus phosphorsaurer Lsg. von den Metallen der dritten u. vierten Gruppe getrennt werden, *Palladium* kann aus ähnlicher Lsg. nur bei Abwesenheit anderer Metalle metallisch ausgeschieden werden. Leicht gelingt die Trennung des *Goldes* vom *Zink* u. *Kobalt*. In allen Fällen müssen bestimmte Bedingungen betreffs der Zus. der Lsgg., der Stromstärke u. der Dauer der Elektrolyse innegehalten werden. (AmCh. **13.** 206—9. Univ. of Pennsylvania.) BODLÄNDER.

B. Brauner, *Die volumetrische Bestimmung des Tellurs.* II. (Forts. zu **91.** I. 162 u. 468). Durch Jod werden alkalische Lsgg. von telluriger Säure nach der Gleichung oxydiert:

$$Na_2TeO_3 + J_2 + 2NaOH = Na_2TeO_4 + 2NaJ + H_2O;$$

jedoch ist die Rk. bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam u. unvollständig und wird nur in der Wärme beendet. Durch Ansäuern wird der Überschuſs von Jod frei; es war aber bisher nicht möglich, den Eintritt der Endreaktion, die bei Zurücktitrierung mit Thiosulfatlsg. erfolgt, genau zu bestimmen.

Die Titration der TeO_2 in HCl-Lsg. durch Permanganat ist unmöglich. weil dabei Chlor entweicht. In H_2SO_4-Lsg. findet die Rk. statt:

$$2KMnO_4 + 4H_2SO_4 + 4TeO_2 = K_2SO_4 + (Mn)_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 4TeO_3.$$

Man reduziert das Manganisalz durch gemessene Mengen Ferrosulfat oder Oxalsäure u. titriert die nun farblos gewordene Lsg. mit Permanganat zu Ende, bis dasselbe im geringen Überschusse vorhanden ist. Nach Abzug der dem zugefügten Ferrosulfat oder der Oxalsäure entsprechenden Menge Chamäleon berechnet man die Menge der TeO_2 aus dem Verbrauche an Chamäleon, als wenn die Rk. stattgefunden hätte:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5TeO_2 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5TeO_3.$$

Da etwas Sauerstoff bei der Rk. entwickelt wird, ist die berechnete Menge TeO_2 um 1% gröfser, als der Wirklichkeit entspricht.

In alk. Lsg. erfolgt auf Zusatz von Permanganat die Rk.:

$$2KMnO_4 + 3TeO_2 = K_2O + 2MnO_2 + 3TeO_3.$$

Man säuert mit H_2SO_4 an u. titriert mit Oxalsäure zurück, erhält aber dann Resultate, die um 0,35% zu hoch sind. Werden die Korrektionen angebracht, so sind die Ergebnisse nach beiden Methoden genau. (LChS. [4/3.*]; ChN. 63. 136. 20/3.) BODLÄNDER.

Federico Martinotti, *Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln.* Diese Bestimmung, wie sie an den italienischen Versuchsstationen vorgeschrieben ist, ist mit einem Fehler behaftet, wenn viel Eisen vorhanden ist. Vertreibt man nämlich die zur Lsg. der Substanz angewendete Salzsäure mit Salpetersäure, damit die Anwesenheit von Chloriden oder von freier Säure die Fällung von Ammoniummolybdat nicht hindert, so bildet sich ein Nd. von Eisenphosphat, welcher um so stärker wird, je vollständiger die Austreibung der HCl ist. Dieser Nd. ist in konz. und verd. Salpetersäure sowohl in der Wärme als in der Kälte unl., löst sich aber leicht in HCl. Zur Vermeidung dieser Fehlerquelle macht Vf. folgenden Vorschlag. Man bringt 5 g des Düngemittels in ein Glas, rührt mit 15 ccm W. an, setzt 30 ccm Salzsäure zu und erhitzt unter Bedeckung 1/2 Stunde lang zum Sieden. Dann verdampft man in einer Schale zur Trockne, setzt nochmals 20 ccm Salzsäure hinzu und dampft wieder zur Trockne ein. Zuletzt feuchtet man den Rückstand mit 5 ccm Salzsäure an, fügt 15 ccm sd. W. zu und läfst das Ganze noch 10 Minuten auf dem Wasserbade. Dann wird filtriert, mit möglichst wenig sd. W. ausgewaschen, auf 100 ccm gebracht. Von diesen werden 50 ccm mit 125 ccm Ammoniumcitrat (1 ccm = 0,4 g Citronensäure) versetzt, mit Ammoniak neutralisiert und auf 250 ccm gebracht. Von dieser Fl. bringt man 100 ccm in ein Becherglas, setzt 50 ccm dest. W., 50 ccm Ammoniak und 50 ccm Magnesiamischung hinzu und filtriert nach 12 Stunden. (Staz. 19. 614 bis 16. Dez. 1890.) SACHSSE.

L. Roos, *Über die Bestimmung geringer Mengen Eisen mittels des Kolorimeters.* Die vom Vf. beschriebene Methode zur Bestimmung des Eisengehaltes mittels Alkalisulfocyaniden auf kolorimetrischem Wege ist ähnlich des von JOLLES (89. I. 63) u. PROSKAUER (90. II. 823). Vf. l. zur Herstellung der Eisentiterlsg. 1 g Eisen in Königsw., dampft zur Trockne und l. das gebildete Fe_2Cl_6 in 1 l. W. Die Kaliumsulfocyanid-Lsg. ist 5%ig. Es lassen sich die Rotfärbungen nur dann kolorimetrisch miteinander vergleichen, wenn sie mindestens 5 mg und höchstens 15 mg Fe im l enthalten. Die Bestimmung geschieht in 1 mm dicken Flüssigkeitsschichten bei durchfallendem Lichte. Ein Teil der Fe-Lsg. wird jedesmal vor der Bestimmung auf 0,01 g per l verd. — Um in Weinen den Eisengehalt zu ermitteln, wird die Asche von 25 ccm Wein in 2—3 ccm verd. HCl gel., die Lsg. auf das ursprüngliche Vol. des Weines gebracht und mit Rhodankaliumlsg. versetzt. Der Gehalt des Weines an Eisen schwankt in der Regel zwischen 5 und 15 mg, weshalb man nicht weiter zu verd. braucht. Da aber in letzter Zeit häufig Eisensulfat als Mittel gegen gewisse Krankheiten der Weinstöcke zur Anwendung gelangt, wird es in diesen Fällen nötig werden, die salzsauren Aschenlsgg. so weit zu verd., dafs die oben angeführten Grenzen im Aschengehalte erreicht werden. Die Methode hat Vf. an Weinen mit bekannten Zusätzen von Eisen geprüft und sehr zufriedenstellende Resultate erhalten. (JPCh. [5]. 23. 232—34. 1/3.) PROSKAUER.

L. Lapicque, *Kolorimetrische Bestimmung des Eisens.* Vf. verteidigt das von ihm vorgeschlagene Verfahren, um kleine Mengen Eisen mittels sulfocyansauren Kali kolorimetrisch zu bestimmen. Wenn man einen Überschufs von sulfocyansaurem Kali

anwendet und die stark saure (Schwefelsäure) Fl. immer gleiche Prozente dieses Salzes enthält, dann ist ihre Färbekraft ihrem Eisengehalte genau proportional. Bei jeder kolorimetrischen Probe macht man eine vergleichende Bestimmung mit einer Eisenoxydsalzlösung, deren Eisengehalt bekannt ist. (Cr. Soc. de Biologie 29/11. 1890. 669; CPh. **4.** 796. 14/3.) SACHSSE.

Lalande u. **Tambon**, *Über eine neue Reaktion zum Nachweise von Sesamöl im Olivenöl.* Gewisse reine Olivenöle, besonders die italienischen, zeigen gegen HCl und Zucker ein gleiches Verhalten, wie Sesamöl. DOMERGUE beobachtete das nämliche an reinem Olivenöl aus Tunis und Algier, weshalb zur Vermeidung von Irrtümern von MILLIAU vorgeschlagen worden ist, das nämliche Reagens statt auf die Öle selbst, auf ihre Fettsäuren einwirken zu lassen. Vff. verfahren zum Nachweise von Sesamöl im Olivenöl so, daſs sie 15 ccm des verdächtigen Öles, mit 15 ccm farbloser Salpetersäure (D 1,40) in einem Röhrchen agitieren; schon der Eintritt einer Gelbfärbung ist ein Anzeichen für die Gewinnung von Sesamöl. Oliven-, Erdnuſs-, Crotonöl lassen die Säure farblos. Einige Male färbten sich alle Olivenöle auch gelblich. Charakteristisch ist aber folgende Rk. Die Salpetersäureschicht wird vorsichtig u. klar abgegossen u. trübt sich bei reinem Olivenöl auf Zusatz von dest. W. auch nur sehr wenig, wogegen reines Sesamöl bei dieser Behandlung einen reinen flockigen Nd. liefert. Der Nd. auf ein Filter gebracht und mit W. gewaschen giebt mit Zucker enthaltender HCl keine Färbung. Mit Erdnuſs- und Crotonöl bleibt die saure Fl. auf Zusatz von W. klar. (JPCh. [5]. **23.** 234—35. 1/3.) PROSKAUER.

Chambovet u. **Roche**, *Über eine Reaktion des Erdnuſsöles.* Die Zucker-HCl-Rk. haben Vff. auch bei sehr vielen Erdnuſsölen eintreten gesehen, obwohl dieselben frei von Sesamöl waren. Einige von ihnen gaben allerdings statt der roten Färbung nur eine lachs- oder madeiraähnliche Färbung. Verseift man Erdnuſsöle und stellt aus der Seife die fetten Säuren dar, so findet man, daſs die Säuren von den einen Ölen eine rosarote oder häufig nur eine lachsfarbene Rk., welche stärker ist, wie die des Öles selbst, geben, bei den Fettsäuren aus anderen Erdnuſsölen aber wieder die Rk. ausbleibt. Die Fettsäuren aus Gemischen von Olivenöl mit Erdnuſsöl in gleicher Weise behandelt lieferten eine Rosafärbung, deren Intensität von dem Gehalte an letzterem Öle abhing. Mithin kann man dieses Reagens (LATIL'sche Rk.) nicht einzig und allein als charakteristisch für Sesamöl ansehen, selbst wenn man nach MILLIAU mit den Fettsäuren operiert. Viel charakteristischer für Sesamöl ist das BEHRENS'sche Reagens (eine Mischung gleicher Teile Salpetersäure und Schwefelsäure), welches damit eine grasgrüne Färbung liefert. Jedoch auch hierbei kann eine Täuschung mit unterlaufen, da dem Vff. auch bei einem reinen Olivenöl die grüne Rk. auftrat, bei dem das LATIL'sche Reagens auch keine Rk. gegeben hatte, u. die Unters. ebenfalls auf Erdnuſsöl erfolglos. Man darf also keineswegs die Farbenrkk. als schnelles und bequemes Verfahren ansehen, vielmehr gestatten nur die physikalischen Eigenschaften (D., Erhitzungsgrad, Drehung etc.) sichere Schlüsse auf die Reinheit der Öle. (JPCh. [5]. **23.** 235—37. 1/3.) PROSKAUER.

E. Baudin, *Bestimmung des Butterfettes in der Milch.* Bei der Methode der Fettbestimmung durch Koagulieren der verd. Milch mittels Essigsäure, Trocknen und Extrahieren des Koagulums mit Ä. nimmt das Koagulum mitunter eine so hornartige Beschaffenheit an, daſs ein Ausziehen des Fettes mit Verlusten verbunden ist. Man kann diesen Übelstand umgehen, wenn man 20 ccm Milch, 200 ccm W. mit 5 g fein gepulvertem Kaolin mischt und unter heftigem Umrühren mit einem Stabe Essigsäure bis zur Koagulation eintropft. Man erhält dann eine flockige, leicht auswaschbare n. dekantierbare Fällung, welche nach dem Auswaschen und Trocknen sich im Mörser sehr fein zerreiben läſst und selbst mit kaltem Ä. vollständig extrahiert werden kann. Um die Zerkleinerung zu umgehen, kann man auch den Nd. 1 oder 2 Std. in einem

verschlossenen Kolben mit abgemessenen Mengen Ä. nach und nach ausziehen, den Ä. schnell durch einen bedeckten Trichter filtrieren, einen aliquoten Teil desselben verdampfen und das zurückbleibende Fett nach dem Trocknen wägen. (JPCh. [5] **23**. 239. 1/3. PROSKAUER.

William Johnstone, *Bestimmung des Glycerins durch alkalische Permanganatlösung.* Durch Kochen von *Buttersäure* mit alkalischer Permanganatlsg. will der Vf. Oxalsäure in 94% der nach der Gleichung $C_4H_8O_2 + O_6 = 2C_2H_2O_4 + H_4$ erforderten Menge erhalten haben. Wäre dies richtig, so würde die WANKLYN-BENDICT-ZEIGMONDY-ALLEN'sche Methode zur Bestimmung des Glycerins in buttersäurehaltigen Fetten oder Ölen entgegen den Angaben von BENEDICT und ZEIGMONDY unbrauchbar sein. (ChN. **63**. 111.) BODLÄNDER.

Richard Hammerschmidt, *Über die Bestimmung der Saccharose mittels der Inversionsmethoden.* Bei der Inversionsmethode nach CLERGET ist darauf zu achten, daſs durch verlängerte Einw. der Säure auf den Zucker keine Ultrainversion, d. h. keine Zerstörung des Trauben- oder Fruchtzuckers durch die HCl stattfinde, oder vielmehr, daſs die durch Ultrainversion hervorgerufene vermehrte Rechtsdrehung u. die durch die Hydrolyse des letzten Restes der Saccharose noch sich steigernde Linksdrehung einander möglichst aufheben. Zweckmäſsig ist es, die Konstante der Linksdrehung unter denselben Bedingungen festzustellen, unter denen später die Inversion des zu untersuchenden Zuckers stattfinden soll. — Aus den Formeln von LANDOLT u. von HERZFELD über die Abhängigkeit des Drehungsvermögens des Rohr- u. des Invertzuckers von der Konzentration berechnet der Vf. Tabellen, nach welchen die entsprechenden Korrekturen an der abgelesenen Polarisation vor u. nach der Inversion angebracht werden u. die nach CLERGET oder nach der Raffinoseformel erhaltenen Werte für die Saccharose auf den wirklichen Zuckergehalt bezogen werden können. — Besondere Verss. ergaben, daſs die Ansicht, ein Neutralsalz erhöhe das Drehungsvermögen der Invertzuckerlsg. doppelt so stark, als die dem Salze äquivalente Menge HCl, nur annähernd bei Ggw. freier HCl richtig ist. Die organischen Säuren vermindern das Drehungsvermögen des Invertzuckers mit Ausnahme der Citronensäure u. Oxalsäure, welche schwach erhöhen; jedoch ist dieser Einfluſs gegenüber dem der Chloride sehr gering u. kann vernachlässigt werden. Bei Unters. einer Melasse mit 50% Zucker u. 12% schwefelsaurer Asche heben die Salze den durch Vernachlässigung der Konz. entstehenden Fehler bei Anwendung der CLERGET'schen Formel vollständig auf. Natriumacetat verändert das Drehungsvermögen des Invertzuckers nicht. — Die Geschwindigkeit, mit welcher das Kölbchen auf die für die Inversion vorgeschriebene Temperatur von 67° gebracht wird, ist von Wichtigkeit, u. das Anwärmen muſs immer gleichmäſsig gehandhabt werden, da auch schon unterhalb 67° eine wenn auch schwache Inversion stattfindet. (ZRüb. 1891. 157—66. Berlin. Vereinslaborat.) BODLÄNDER.

E. Boyer, *Aschenbestimmung bei Zuckern unter Zusatz von Benzoësäure.* Der Zusatz von Benzoësäure hat den Zweck, die Veraschung zu erleichtern, ohne die Zus. der Asche zu verändern, was ein H_2SO_4-Zusatz bewirkt. Man erhitzt 5 g des Zuckers mit etwas W., um ihn zu karamelisieren, ohne ihn zu verkohlen, u. fügt dann 2 ccm einer 25%ig. Lsg. von Benzoësäure in 90%ig. A. zu. Man verjagt den A., verkohlt dann, wobei sich die M. aufbläht, u. bringt in die rotglühende Muffel, in welcher die M. in einer halben Stunde in eine lockere, weiſse Asche verwandelt wird. Die Aschenbestimmung von Zuckern ersten u. zweiten Produktes stimmte mit der unter Zusatz von H_2SO_4 ausgeführten überein, wenn von letzterer zwei Zehntel in Abzug gebracht werden. (Sucr. belge 1891. Nr. 11; ZRüb. 1891. 181—82.) BODLÄNDER.

Patente.

E. Devonshire, London, *Verbesserungen in der Reinigung von Wasser und in Apparaten dazu.* Das Wasser fliefst durch rotierende Röhren, in welchen es gelüftet und mit Feuerstein, Kalk oder Thomasschlacke geschüttelt wird. (EP. 480. 10/1. 90; JSI. **10.** 127.) Bd.

W. White, Cheshunt, *Verbesserungen in der Darstellung von Aluminium.* An Stelle von Kryolith, welcher immer unrein ist, verwendet man reines, aus Thonerde u. HF dargestelltes Fluoraluminium, welches mit Natrium oder Kalium erhitzt wird, doch so, dafs AlF_3 immer im Überschufs ist, um als gutes Flufsmittel für das Metall zu dienen. Nach der Erschöpfung wird die Schmelze mit H_2SO_4 behandelt, um die HCl wiederzugewinnen. (EP. 859. 16/1. 90; JSI. **10.** 144.) Bd.

J. S. Walter, London, *Verbesserungen in Explosivstoffen.* Geschmolzene Pikrinsäure wird von Sägespänen absorbiert und diese werden mit frischen Sägespänen, Natriumnitrat und Schwefelblumen vermischt. (EP. 18519. 17/11. 90; JSI. **10.** 162.) Bd.

E. T. Truman, London, *Schutz von Hanf, Flachs, Jute, Baumwolle u. anderen Substanzen.* Die Stoffe werden mit einem Gemisch aus Ozokerit, Teer oder anderen Substanzen u. den Superoxyden von Mangan, Blei oder Barium getränkt; die Superoxyde sollen durch Umwandlung des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff Schiffsegel, Kabel, Isolatoren u. ähnliche Stoffe vor der Oxydation u. dem Verderben schützen. (EP. 19773. 9/12. 89; JSI. **10.** 133.) Bd.

J. Braithwaite, Kendal, *Verbesserungen im Färben mit Indigo.* Die Reduktion des Indigos durch Zink u. Natriumdisulfit, bezw. durch Hydrosulfit soll nicht in alkalischer, sondern in neutraler oder schwach saurer Lsg. vorgenommen werden. Ein Gemisch von 20 Tln. Indigo, 10 Tln. Zinkstaub u. 45 Tln. Natriumdisulfit kann trocken als Pulver oder in Kuchen Monate lang aufbewahrt werden u. braucht für die Verwendung nur in w. W. verteilt zu werden. (EP. 2195. 11/2. 90; JSI. **10.** 136.) Bd.

R. Holliday, Huddersfield, *Verbesserungen in der Darstellung von Farbstoffen und im Färben oder Drucken.* Eine Nitroso- oder Isonitrosovtrb. eines der Dihydroxynaphtaline wird in wssr. Lsg. mit Natriumhydrosulfit oder einem ähnlichen Reduktionsmittel reduziert. Die Faser wird dann in das Bad eingetaucht u. der Farbstoff wird durch Oxydation an der Luft entwickelt. Man kann den Farbstoff aus der Lsg. durch Oxydation fällen u. mufs ihn dann vor der Verwendung in W. verteilen u. mit Hydrosulfit reduzieren. (EP. 1812. 3/2. 90; JSI. **10.** 135.) Bd.

The Clayton Aniline Gompany and John Hall, Manchester, *Verbesserungen in der Darstellung von Farbstoffen.* Durch Kombination von Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl mit einem Molekül der Sulfosäuren von Phenyl- u. o-Tolyl-p-naphtylamin u. Einw. des entstehenden Prodd. auf Natriumnaphtionat oder auf Phenole, Amine u. deren Sulfo- u. Carbonsäuren erhält man Farbstoffe der Benzidinreihe. (EP. 5155. 2/4. 90; JSI. **10.** 133.) Bd.

R. Holliday, Huddersfield, *Verbesserungen in der Darstellung von Farbstoffen.* Durch 12-stündiges Erhitzen von 3 Tln. S mit 4 Tln. p-Toluidin auf 200—250° u. Ausziehen des Prod. mit h. verd. HCl wird Dehydrothiotoluidin dargestellt u. durch Behandlung mit der vierfachen Menge einer H_2SO_4, die 30% SO_3 enthält, in eine Sulfosäure verwandelt. Diese wird diazotiert u. mit Phenolen oder deren Sulfosäuren zu Farbstoffen kombiniert. (EP. 1811. 3/2. 90; JSI. **10.** 132.) Bd.

A. G. Green u. T. A. Lawson, London, *Die Darstellung neuer Azofarbstoffe.* p-Nitro-o-toluidin, F. 107°, wird in alk. Lsg. durch Natriumstannit in Azoxytoluidin. oder bei Anwendung einer alkoh. Lsg. in Azotoluidin verwandelt. Beide Körper lassen sich diazotieren u. mit den Sulfosäuren von Phenolen u. Aminen zu Farbstoffen kombinieren, die ungebeizte Baumwolle färben. Ein bläulichroter Farbstoff entsteht durch Kombination von diazotiertem Azoxy-o-toluidin mit α-Naphtol-p-sulfosäure. (EP. 14304. 10/9. 89; JSI. **10.** 131.) Bd.

J. Dawson u. **R. Hirsch**, Huddersfield, *Eine Methode zur Darstellung einer substantiven Baumwollfarbe.* 10 kg o-Toluidin werden in 30 kg 30%iger HCl u. 200 l W. gelöst u. durch Zufügung einer Lsg. von 6,7 kg Natriumnitrit in 75 l W. bei einer Temperatur unter 10° diazotiert. Zur Diazollsg. mischt man 90 kg Naphtionsäure, die in 900 l W. gelöst ist u. läfst das Gemisch 6 Tage stehen. Es bildet sich ein Nd., der erst schwarz, dann rotgelb wird u. auf Zufügung von Ätznatron in Scharlach übergeht. Man fügt 1000 l W. zu, macht die Mischung durch Zusatz von 20 kg 30%iger Natronlauge alkalisch, erhitzt auf 80°, salzt den Farbstoff aus, filtriert u. trocknet. Die Mutterlauge enthält den Überschufs an Naphtionsäure, durch dessen Ggw. sich das Verfahren von dem im EP. 3803 von 1885 beschriebenen unterscheidet; dieser Überschufs kann durch Ausfällen mit HCl wieder gewonnen werden. (EP. 14 432. 13/9. 90; JSI. **10**. 133.) Bd.

J. E. Wood, Shirehampton, *Verbesserungen in der Darstellung von weifsen Farbstoffen, die hauptsächlich aus Bleisulfat bestehen.* Das aus viel Bleisulfat mit etwas PbO u. Zinksalzen bestehende Rohmaterial wird mit einer Natriumcarbonatlsg. behandelt, durch die etwas PbO u. $PbSO_4$ sowie die Zinksalze in Carbonate umgewandelt werden. Dadurch wird der Firnis leichter trocknend, ohne dafs er, wie reiner Bleisulfatfirnis, grofse Neigung zum Erhärten zeigt. Auch die Farbe soll verbessert werden. (EP. 19 910. 11/12. 89; JSI. **10**. 149.) Bd.

W. G. Fuerth, Newark, New-Jersey, *Verbesserte Druckerschwärze.* Ein Zusatz von Vaseline zur gewöhnlichen Schwärze verhindert das Hartwerden derselben und bewirkt sauberen Druck, der nicht ausfliefst. (EP. 16 689. 20/10. 90; JSI. **10**. 136.) Bd.

C. Billing, Seaforth, *Neue u. verbesserte Darstellung von Seife.* Um — jedenfalls zu Fälschungen — mehr Mineralöl der Seife beimengen zu können, setzt der „Erfinder" derselben auch noch Terpentin zu; dasselbe soll für das Paraffin als Lösungsmittel dienen, so dafs es sich aus der Seife bei Berührung mit W. nicht ausscheidet. (EP. 13 700. 30/8. 89; JSI. **10**. 148.) Bd.

H. Grimshaw, Manchester, *Verbesserungen in der Wiedergewinnung von Tannin aus Lederabfällen.* Man behandelt die Abfälle mit einer 10%igen Lsg. von Natronhydrat oder Carbonat, bis alles Tannin in Lsg. geht; dieses kann aus der Lsg. durch „irgend ein bekanntes Verfahren" wiedergewonnen werden. (EP. 981. 20/1. 90; JSI. **10**. 151.) Bd.

Notizen.

S. Young, *Molekularwärme der gesättigten Dämpfe des Benzols und seiner Halogenderivate.* (JCh. **59**. 125—39.)

J. Samek, *Über einen Roggenanbau- und einen Wiesendüngungsversuch.* (Tiroler landw. Blätter **9**. 177—79; Bied. **20**. 73—75.)

A. Leydhecker, *Über einen Kartoffelanbauversuch.* (Österr. landw. Wchbl. **16**. 289—90 u. 304—5; Bied. **20**. 113—18.)

P. Bäfsler, *Kartoffelanbauversuche.* (Wchschr. der Pommerschen ökonomischen Gesellsch. 1890. 286—87; Bied. **20**. 118—19.)

A. Hensch, *Über Ertragsergebnisse verschiedener Maisvarietäten.* (Österr. landw. Wchbl. **16**. 272—73; Bied. **20**. 119—22.)

A. Novoczek, *Neunter Bericht über die Resultate der im Jahre 1890 an der landwirtschaftlichen Mittelschule zu Kaaden in Böhmen ausgeführten Kulturversuche mit verschiedenen Rübenvarietäten.* (ÖU. **20**. 1—3.)

H. Briem, *Versuche u. Ansichten über Rübensamenvermehrung.* (ÖU. **20**. 4—7.

Schlufs der Redaktion: den 1. April 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band I. **No. 17.** **22. April.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ph. Barbier und **L. Roux**, *Dispersion der organischen Verbindungen.* Vff. haben ihre Unterss. in dieser Beziehung (vgl. **90.** II. 34. 417. 418) fortgesetzt und zunächst auf die Äthyläther der fetten Säuren und auf die Essigsäureäther der wichtigsten Alkohole ausgedehnt. Auch in diesen beiden Reihen wächst das spez. Zerstreuungsvermögen mit dem Molekulargewicht, und zwar ist das Mittel des Unterschiedes zwischen den Werten zweier aufeinanderfolgender Verbb. in bezug auf das spez. molekulare Zerstreuungsvermögen (z. B. zwischen Ameisensäure- und Essigsäureäther, oder zwischen Essigsäuremethyl- und Essigsäureäthyläther) 7,5. Auch in diesen Reihen ist das molekulare Zerstreuungsvermögen gleich der Summe der molekularen Zerstreuungsvermögen der Komponenten (Säure + Alkohol — Wasser). Vergleicht man die Isomeren beider Reihen untereinander wie Ameisensäureäthyläther mit Essigsäuremethyläther etc., so findet man verschiedene Werte für die Zerstreuungsvermögen dieser Isomeren. (Cr. **112.** 582—83. [16/3.*].) SACHSSE.

J. G. C. Vriens, *Die Dampfspannung des Kupferkaliumchlorids und seiner Lösungen.* Von MEYERHOFFER (**89.** I. 738 u. **90.** I. 817) sind die Umwandlungstemperaturen folgender Systeme:

$$CuCl_4K_2.H_2O \rightleftarrows CuCl_3K + KCl + 2H_2O$$
$$CuCl_4K_2.2H_2O + CuCl_2.2H_2O \rightleftarrows 2CuCl_3K + 4H_2O$$

bei 92,4 bez. 56,2° gefunden und die Löslichkeitserscheinungen derselben untersucht worden. Vom Vf. ist nun eine analoge Unters. der Dampfspannungen der verschiedenen Systeme durchgeführt und haben sich hierbei durchaus die thermodynamisch vorherzusehenden Resultate ergeben.

So zeigt ein befeuchtetes Gemenge von $CuCl_4K_2.2H_2O + CuCl_2.2H_2O$ unterhalb 56,1° eine größsere Spannung als dasselbe im trockenen Zustande, und die Bedeutung der Umwandlungstemperatur des Salzgemisches zeigt sich darin, daſs bei 56,1° Gleichheit auftrat; dieselbe bleibt auch oberhalb der Umwandlungstemperatur bestehen, wenn nur entweder so viel $CuCl_4K_4.2H_2O$, daſs die Umwandlung zu $CuCl_3K$ mit überschüssigen $CuCl_4K_2.2H_2O$ führt, also nur $CuCl_2 2H_2O$ gänzlich verschwindet, oder so viel $CuCl_2.2H_2O$ anwesend ist, daſs nach der Umwandlung $CuCl_3K$ neben $CuCl_2.2H_2O$ vorhanden ist; in Übereinstimmung hiermit haben Gemenge von $CuCl_4K_2.2H_2O$ und $CuCl_2.2H_2O$ unterhalb der Umwandlungstemperatur eine von dem Mengenverhältnis der Bestandteile unabhängige Spannung, während sie oberhalb verschieden wird, je nachdem nach der Umwandlung $CuCl_4K_2.2H_2O$ oder $CuCl_2.2H_2O$ verschwunden ist. Die analogen Verhältnisse finden sich bei dem anderen Systeme wieder. Auch die Messung der Dampfspannungen von Systemen, in denen die Umwandlung, trotzdem ihre Temperatur überschritten, nicht eingetreten war, die also instabilen Zuständen entsprechen, lieſs sich ermöglichen; dieselben haben insofern praktisches Interesse, als der Schnittpunkt der Dampfspannungskurven zu einer genauen Bestimmung der Umwandlungstemperatur führt.

Schlieſslich weist Vf. nach, daſs auch die Änderung der Dampfspannungen mit der Temperatur in dem thermodynamisch gesonderten Zusammenhange mit der

Reaktionswärme bei der Umwandlung steht. (ZP. **7.** 194—220. 24/2. (Dez. 1890.] Lab. Amsterdam.) NERNST.

Giacomo Ciamician, *Über die elektrolytische Dissociation* (RAL. [4.] **7.** 16—21. 4/1. — C. **91.** I. 118). NERNST.

Emil Nickel, *Zahlenbeziehungen in der Atomgewichtsreihe.* (Vorläufige Mitteilung.) Um das sehr bescheidene Ziel zu erreichen, eine Funktion ausfindig zu machen, welche die Atomgewichtszahlen ohne Berücksichtignng der Dezimalen wiedergiebt, wählt Vf. einen Ausdruck von der Form:

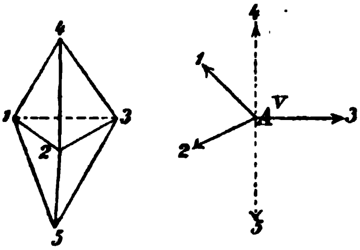
$$\text{Atomgewicht} = 2\,n + s,$$

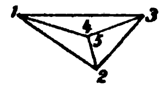
n ist darin eine ganze Zahl und *s* eine Funktion, welche für ungerade Werte von von n gleich wird, für gerade gleich null wird. Vf. betont selber, daſs obiger Ausdruck häufig versagt und noch eines Zusatzgliedes bedarf. (ChZ. **15.** 297. 4/3.) NERNST.

J. Traube, *Zur Dissociationshypothese. Erwiderung an Hrn. Svante Arrhenius.* (**91.** I. 484.) Vf. hält seine 15 Einwände (**91.** I. 307) aufrecht; aber den Nachweis für seine Behauptung, daſs es Eigenschaften der Salzlösgg. giebt, die im Sinne der Dissociationstheorie additiv sein sollten, und es in Wirklichkeit nicht sind, bleibt Vf. nach wie vor schuldig; den Einwand, daſs dasselbe Eisenion im Schwefelcyaneisen rot, im Berlinerblau blau etc., entgegen der Forderung der Theorie von Arrhenius verschieden gefärbt sei, muſs Verf. nun doch einmal als nicht zutreffend zugeben etc. etc. (B. **24.** 737—45. 23/3. [15/3.] Hannover.) NERNST.

C. Willgerodt, Freiburg i. Br., *Stereochemische Betrachtungen über Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe.* Über die von VAN'T HOFF begründete Stereochemie der Stickstoffverbb., bez. der Verbb. der Elemente der Stickstoffgruppe überhaupt sind auſser vom Vf. Arbeiten von BECKMANN, BURCH u. MARSH, HANTZSCH, u. WERNER, V. MEYER u. AUWERS, BEHREND, BISCHOFF, GOLDSCHMIDT erschienen. Wegen der Plurivalenz der betreffenden Elemente (3- u. 5-wertig), hinsichtlich welcher verschiedene Annahmen gemacht werden, ist die Ergründung der richtigen Raumformeln schwierig. Nach einer Annahme haben die Atome der Elemente eine bestimmte, bleibende, unvernichtbare Valenz, bedingt durch die Form der kleinsten Teilchen, u. erscheinen dieselben dadurch minderwertig, daſs durch bestimmte Einflüsse, z. B. Bewegung, nicht alle Valenzen verwendet werden. Nach einer anderen Auffassung sind die Atome in Wirklichkeit wechselwertig, d. h. bestimmte Valenzen verschwinden unter Umständen total u. werden unter anderen Bedingungen regeneriert. Die erstere, wohl plausibelste Ansicht scheint auch durch VAN'T HOFF vertreten zu werden, nach welchem Forscher die Wirkung der Atome in groſser Entfernung aufeinander nur von der Masse u. der Entfernung abhängt, während in den kleinen Entfernungen innerhalb des Moleküls die Wirkung von Form u. Bewegung in den Vordergrung tritt u. dadurch Affinität u. Valenz, d. h. chemische Wirkung entstehen. Der Vortragende besprach zunächst die denkbar möglichen Konfigurationen 3-, resp. 5-wertiger Atome, wobei hinsichtlich der Verbb. mit 3-wertigen Atomen A^{III} unterschieden wurde: a. die 3 Valenzen von A^{III} liegen in ein und derselben Ebene, b. die 3 Valenzen von A^{III} liegen in verschiedenen Ebenen. Bei den Verbb. mit 5-wertigen Atomen wurde unterschieden: a. die 5 Valenzen liegen in einer Ebene; b. von den 5 Valenzen liegen nur 4 in einer Ebene; c. von den 5 Valenzen liegen nur 3 in einer Ebene, und d. von den 5 Valenzen liegen nur zwei in einer Ebene. Hieraus entwickeln sich verschiedene stereometrische Figuren, z. B. aus c. das vom Vf. gegebene Doppeltetraëder (I), in welcher Raumformel drei Valenzen des 5-wertigen Atoms nach den Ecken des Dreiecks der Basis 1, 2 u. 3, die beiden übrigen dagegen nach den Spitzen (Polen) 4 u. 5 gerichtet sind:

I

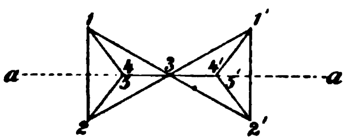




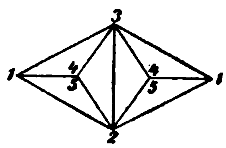
Projektion der Figur.

Bei Anwendung der Projektionen der Konfigurationen erhält man unter Zugrundelegung des Doppeltetraëders folgende Figuren: a. Fig. II (einfache Verbindung 5-wertiger Atome), vollkommen um die Axe *a* ... *a* drehbar, Bewegung der bei 3 zusammenstofsenden Kanten gegeneinander; b. Fig. III (Verkettung 5-wertiger Atome durch Zusammenstofs zweier Seiten der Basisdreiecke)), Undulationen um das gemeinschaftliche Band (2,3) der Atome; c. Fig. IV (Verknüpfung mit drei Valenzen), Bewegung der Einzelatome unmöglich:

II



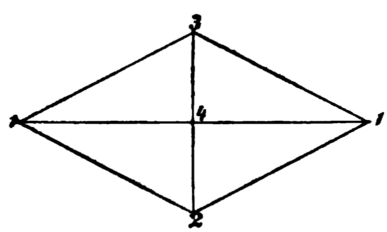
III



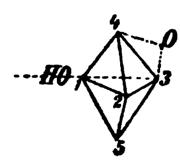
A. *Von Verbindungen mit einem plurivalenten Atom* $A^{III, V}$ sind zu unterscheiden: *α. Verbindungen mit 3-wertigen Atomen,* A^{III} u. diese in:

I. *A^{III}-Verbindungen mit drei 1-wertigen Radikalen,* u. zwar a. mit gleichen Radikalen: z. B. $A^{III}H_3$, Cl_3, Br_3, J_3, $(Alkyl)_3$ (die Radikale höchst wahrscheinlich an die Ecken der Basis 1, 2, 3 gelagert, letztere wahrscheinlich immer ein gleichseitiges Dreieck); b. mit ungleichen Radikalen: z. B. Verbb. mit 1, 2 u. 3 Alkylen, Hydroxylamin $H_2N(OH)$ (A^{III} in der Mitte des gleichseitigen Dreiecks 1, 2, 3). Wichtig für die Konfigurationsfrage des Hydroxylamins ist das Vorhandensein zweier Benzylhydroxylamine (BECKMANN **89**. I. 426).

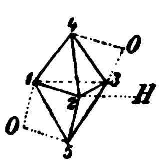
IV



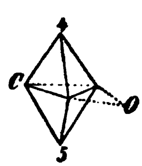
V



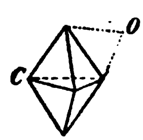
und



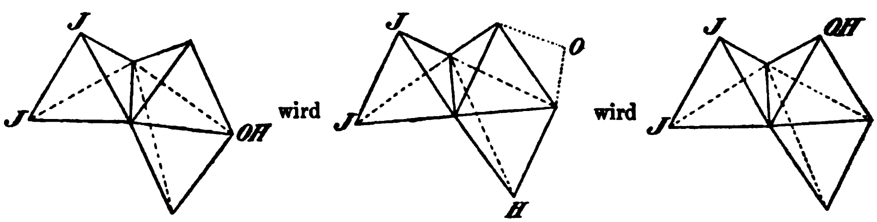
VI



VII



II. *A^III-Verbindungen mit 1- u. 2-wertigen Radikalen, bezw. Atomen.* a. Verbb. der Formel $X^IA^{III}O$; 1. (X = H, M^I, Cl, Br, OH). Hierher gehören u. a. Nitrosylsäure NH⸗O (?) u. ihre Salze, Nitrosylhaloide u. die salpetrige Säure mit ihren Salzen. Die Rkk. der letzteren deuten auf stereometrisch tautomere, resp. desmotrope Verbb. der Konfigurationen V. 2. (X = ein kohlenstoffhaltiger Rest und C direkt mit einer Valenz mit A, z. B. N verbunden). Hierher gehören die wahren Nitrosoverbb. —C.N⸗O (C mit zwei weiteren Valenzstrichen nach oben und unten), deren Existenz infolge des Nachweises der Nitrosomalonsäure, der Violursäure etc., als Isonitrosokörper angezweifelt werden kann, die aber nach WILLGERODT's Unterss. dennoch höchstwahrscheinlich und zwar als sehr beständige Substanzen vorkommen. Letztere entstehen durch Reduktion der Nitrogruppe bei Ggw. einer Hydrazingruppe in der Nitroverb. Sie stammen nur von einem Hydrazinmolekül her, wandeln ihre Nitrosogruppen mittels Chromsäure oder rauch. HNO_3 n i c h t in Nitrogruppen um, sondern werden hierbei in manchen Fällen zu Nitronitrosoazoxykörpern oxydiert — ein Beweis der Nichtverkettung der Nitrosogruppen mit der Azogruppe. Vf. giebt für diese Verbb. Konfigurationen mit wahrer stabiler (VI) u. wahrer labiler (VII) Nitrosogruppe. — b. Verbindungen der Formel X^I—A^{III}⸗C, wozu die Oxime HO—N⸗C gehören, deren Isomeriefälle u. Rkk. Vf. mit Hilfe des Stickstoffdoppeltetraeders aufzuklären versucht, z. B.:

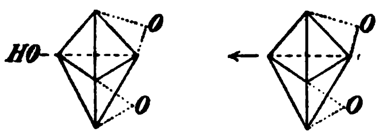


III. *A^III-Verbindungen mit 3-wertigen Radikalen, bezw. Atomen:* z. B. Verbb. der Formel N≡C—R^I (Blausäure, Säurenitrile). — *β. Verbindungen mit 5-wertigen Atomen, A^V.*, bei welchen Verfasser annimmt, daſs die drei Valenzen der Basis der 5-wertigen Konfiguration unter sich gleich, aber verschieden von den beiden Polvalenzen sind, die wieder unter sich gleich sind.

I. *A^V-Verbindungen mit fünf einwertigen Radikalen, resp. Atomen.* a. Verbb. mit fünf gleichen Radikalen der Formel $A^VX^I_5$: A^VFl_5, Cl_5, Br_5, J_5, $(Alkyl)_5$. — b. Verbb. mit ungleichen 1-wertigen Radikalen: 1. Verbb. der Formel $A^VX^I_4Y^I$: Ammoniumsalze etc. (beide Pole durch ein H u. durch den Rest der Säure besetzt; 2. $A^VX^I_3Y^I_2$: z. B. PCl_3Br_2; $As(CH_3)_3Cl_2$; $Sb(CH_3)_3Cl_2$ (die Halogenatome bei letzteren As- u. Sb-Verbb. an den Polen 4, 5); 3. $A^VX^I_3Y^IZ$: Tetralkylammoniumhaloide etc.; 4. $A^VX^I_2Y^I_2Z^I$; Ammonium- u. analoge Verbb. mit zwei u. zwei gleichen Alkylen.

II. *A^V-Verbindungen mit ein- und mehrwertigen Radikalen, resp. Atomen:* a. Verbb. mit e i n e m Sauerstoffatom $A^VX^I_3O^{II}$; z. B. PCl_3O, PBr_3O, $P(CH_3)_3O$, $As(CH_3)_3O$, $Sb(CH_3)_3O$ (das Sauerstoffatom mit den Polen 4, 5 verbunden). Trialkylamine bilden weder solche Sauerstoff- noch Schwefelverbb, woraus geschlossen werden kann, daſs die Höhe der Einzeltetraeder der verschiedenartigen Atome der Elemente der Stickstoffgruppe verschieden ist, u. daſs sie beim Stickstoff so groſs wird, daſs die Valenzen der zweiwertigen Atome nicht reichen, beide Polstickstoffvalenzen gleichzeitig zu berühren. b. Verbb. mit m e h r e r e n Sauerstoffatomen: $H_2PO(OH)$, HPO $(OH)_2$, $PO(OH)_3$, $(HO)PO_2$, $(HO)NO_2$, Nitroverbb. etc. Der Salpetersäure (VIII) u. der Nitrogruppe (IX) kommen sehr wahrscheinlich folgende Konfigurationen zu:

VIII IX



B. *Verbindungen mit zwei direkt zusammenhängenden plurivalenten Atomen der Elemente der Stickstoffgruppe*: Hydrazin, N_2H_4 u. Derivate, P_2H_4, $As_2(CH_3)_4$, Azoverbindungen etc. (hinsichtlich deren Konfiguration s. o. Fig. II, III, IV). Vf. erwähnt je zwei isomere Pikryl-α- u. β-naphtylhydrazine, u. 2 isomere Pikryl-p-chlorphenylhydrazine (gelbe labile u. rote stabile Modifikationen). — Schliefslich wird darauf hingewiesen, dafs bei der Rotation der Atome u. Atomsysteme später auch die Zentrifugalkraft (Tangentialkraft) zu berücksichtigen ist. — Möglicherweise lassen sich auch Isomeriefälle durch physikalische Prozesse erklären. (VDN. **63**. II. 66—84. September 1890. Bremen.) WACHTER.

Anorganische Chemie.

G. Lunge u. **L. Marchlewski**, *Neue Bestimmung der Volumgewichte von Salzsäuren verschiedener Konzentration*. Vff. haben die von LUNGE u. ISLER (**90**. I. 705) ausgeführten neuen Bestimmungen der Volumgewichte der Schwefelsäuren auf die Salzsäure ausgedehnt. — Die angewendete Methode gleicht im allgemeinen durchaus der bei der Schwefelsäure beobachteten, namentlich betreffs der Bestimmung von D. bei 13, 15 u. 17°. Die erreichte Genauigkeit ist mindestens ± 0,0001. Die Volumgewichte wurden mittels der Formel von KOHLRAUSCH auf W. von 4° u. den luftleeren Raum reduziert. Die Analyse der Säuren geschah durch Titrieren mit einer genau eingestellten, ca. $^1/_5$ normalen NaOH-Lösung, die Abwägung zumeist in WINKLER'schen Hahnpipetten, nur bei den stark rauchenden Säuren in zugeschmolzenen Glaskügelchen. Im Mittel wurden folgende Ergebnisse gewonnen:

HCl %	$D^{15}{}_4$. (Luftleere)	Änderung von D. für ± 1°	HCl %	$D^{15}{}_4$. (Luftleere)	Änderung von D. für ± 1°
1,52	1,0069	0,00015	22,89	1,1150	0,00044
2,93	1,0140	0,00017	25,18	1,1271	0,00046
5,18	1,0251	0,00020	27,75	1,1405	0,00053
7,84	1,0384	0,00024	29,35	1,1490	0,00054
9,99	1,0491	0,00027	31,28	1,1589	0,00056
12,38	1,0609	0,00032	33,39	1,1696	0,00057
15,84	1,0784	0,00033	35,36	1,1798	0,00057
17,31	1,0860	0,00035	37,23	1,1901	0,00058
18,36	1,0914	0,00037	39,15	1,2002	0,00059
20,29	1,1014	0,00042			

Temperaturkorrektion. Bei Beobachtungen zwischen 13 u. 17° sind die gefundenen Volumgewichte auf 15° zu reduzieren, indem die untenstehenden Gröfsen bei Beobachtungen unterhalb 15° für je 1° abgezogen, bei Beobachtungen oberhalb 15° zugezählt werden:

D.	1,000—1,040	± 0,0002
„	1,041—1,085	0,0003

D.	1,086—1,120	0,0004
„	1,021—1,155	0,0005
„	1,156—1,200	0,0006.

Graphisch dargestellt, zeigen die Ergebnisse obiger Tabelle einen äußerst regelmäßigen, von einer Geraden kaum merklich abweichenden Verlauf, während das aus Kolb's Verss. abgeleitete Diagramm (Mulh. 1872. 206) ein ziemlich unregelmäßiges ist. Durch graphische Interpolation gelangten Vff. zu einer nachstehendem Schema folgenden Tabelle:

D^{15}_4. (luftl.)	0 Bé.	0 Twaddle	100 Gewichtsteile entspr. bei chem. reiner Säure					
			% HCl	% 18-gräd. Säure	% 19-gräd. Säure	% 20-gräd. Säure	% 21-gräd. Säure	% 22-gräd. Säure
1,000	0,0	0,0	0,16	0,57	0,53	0,49	0,47	0,45
:	:	:	:	:	:	:	:	:
1,2000	24,0	40	39,11	138,98	130,58	121,84	116,22	110,5

1 l enthält Kilogramme					
HCl	Säure von 18° Bé.	Säure von 19° Bé.	Säure von 20° Bé.	Säure von 21° Bé.	Säure von 22° Bé.
0,0016	0,0057	0,0053	0,0049	0,0047	0,0045
:	:	:	:	:	:
0,469	1,667	1,567	1,462	1,395	1,326

(ZAng. 1891. 133—35. Zürich.) Hefelmann.

L. Amat, *Umwandlung von Natriumpyrophosphit in saures Phosphit.* In einer früheren Arbeit (**89**. II. 19) hat Vf. gezeigt, daſs die Lsgg. von Na-Pyrophosphit sich nicht unbestimmt lange Zeit halten, sondern sich in saures Phosphit umwandeln: $H_2P_2O_5Na_2 + H_2O = 2(HPO_3NaH)$. Vf. bespricht in der vorliegenden Arbeit die Gesetzmäſsigkeit, nach welcher dieser Übergang erfolgt, und welche abhängig sind von der Zeit und der Verd. der Fl. In einem zweiten Abschnitte bespricht Vf. auch die Umwandlung des Na-Pyrophosphits unter dem Einflusse einer Säure. (Cr. **112**. 527—30. [9/3.*]) Sachsse.

A. Besson, *Kieselbromoform.* Vf. lieſs auf krystallisiertes Silicium trockenen Bromwasserstoff bei einer Temperatur unter Rotglut einwirken. Aus dem Rohprod. wurde durch fraktionierte Destillation bei 150° sd. Bromsilicium und eine bei 109 bis 111° sd. Fl. isoliert, deren Zus. der Formel $SiHBr_3$ entspricht. Der Wasserstoff wurde durch Zers. der Fl. mit Kali bestimmt, welche denselben nach

$$SiHBr_3 + 5KOH = K_4SiO_3 + KBr + 2H_2O + H_2$$

entwickelt. Neben dem Siliciumbromoform entsteht unter gewissen Umständen noch ein fester, krystallisierter Körper, den Verf. bis auf weiteres als ein Siliciumoxybromid ansieht. Das Siliciumbromoform destilliert in einer inaktiven Gasatmosphäre unverändert bei 109—111° und wird bei —60° nicht fest. Es ist schwierig zu handhaben, raucht an der Luft, entzündet sich, und sein Dampf giebt, mit Luft gemengt, explosive Gemische. Mit W. und Alkalien zers. es sich heftig. Trockenes Ammoniakgas reagiert sehr energisch auf Siliciumbromoform, und wenn man die Rk. nicht mäſsigt, so ist dieselbe mit einer Feuererscheinung begleitet. Das weiſse Prod. enthält Silicium, Wasserstoff, Brom und Ammoniak, hat aber keine bestimmte Zus. Phosphorwasserstoff verb. sich mit Siliciumbromoform bei —40° nicht, wenn man aber Druck anwendet, so sieht man bei 25 Atm. einen weiſsen Körper sich bilden, welcher auch beim Nachlassen des Druckes sich einige Zeit hält. Ähnliche Erschei-

nungen sieht man auch bei Anwendung von Siliciumchloroform. Letzteres ist eine Fl., welche bei + 34° sd. und bei — 60° nicht fest wird. (Cr. **112**. 530 — 32. [9/3.*].) SACHSSE.

F. Osmond, *Umwandlung des Eisens durch Kohlung mit Diamant.* Die Verss. wurden in einer Wasserstoffatmosphäre angestellt, das angewandte Eisen war elektrolytisch dargestelltes Eisen, u. die Diamanten bestanden aus kleinen Fragmenten, der als Uitschot bezeichneten Kategorie. Ein Stück Eisen im Gewichte von 0,93 g wurde 1 Stde. lang mit kleinen Diamanten, die auf seine Oberfläche gelegt waren, im Gewichte von 40,5 mg auf 1035—1055° erhitzt. Nach der Abkühlung schienen die Diamanten intakt, hatten aber 2,5% ihres Gewichtes verloren, adhärierten an dem Eisen u. waren an der Berührungsstelle schwarz geworden. Die Unters. des Eisens zeigte, dafs der Kohlenstoff bis zu 0,2—0,3 mm Tiefe in dasselbe eingedrungen war. Bei höherer Temperatur 1085—1125°, etwas über dem F. des weifsen Gufseisens, wurde eine Schmelze erhalten, u. alle Diamanten waren aufgelöst bis auf einen, der schwarz geworden war. Bei einem dritten Vers. wurde die doppelte Menge Diamant auf dieselbe Eisenmenge angewandt. Temperatur 1085—1135°. Man erhielt eine Schmelze von grauem Gufseisen. Die bei diesen Verss. übrig gebliebenen, schwarz gewordenen Diamanten wurden untersucht und enthielten Eisen. Die Diffusion des Kohlenstoffes in das Eisen hat daher als Gegenstück die Diffusion des Eisens in den umgewandelten Diamanten. (Cr. **112**. 578—80. [16/3.*].) SACHSSE.

G. Rousseau, *Wasserhaltige Natriummanganite.* Erhitzt man Kaliumpermanganat auf 200°, so zers. es sich zuerst in Manganat u. Mangandioxyd. Bei längerer Einw. der Wärme reagiert dann die entstandene manganige Säure auf das Manganat und verwandelt dasselbe in Manganit und freies Alkali. Die Zersetzung des Natriumpermanganates erfolgt in ähnlicher Weise bei 300° u. ist in 6 Stdn. vollendet. Sd. W. zieht aus der stark alkal. M. eine amorphe, braune Substanz aus (das kolloidale MnO_2 von GORGEU) und hinterläfst zuletzt kleine, schwarze, mikr. Krystalle von $8MnO_2.NaO.5HO$. Diese Verb. verliert zwischen 150 u. 180° 4 Mol. W., das letzte bei 250°. So entwässert bleibt sie bis 440° unverändert, darüber hinaus fängt sie an, unter Verlust von Natron sich zu polymerisieren. Es entsteht bei 800° das Hydrat, $12MnO_2.NaO.4HO$ (in welcher Weise die Aufnahme des in der Glühhitze verloren gehenden W. erfolgt, ist nicht gesagt), bei 1000° entsteht eine noch komplizierter zusammengesetzte Verb., $16MnO_2.NaO.4HO$, zwischen 1200—1300° kommt man wieder auf $8MnO_2.NaO.5HO$ zurück, u. bei Weifsglut entsteht $12MnO_2.NaO.4HO$, welches schon einmal bei 800° sich gebildet hat. (Cr. **112**. 525—27. [9/3.*].) SACHSSE.

Raoult Varet, *Ammoniakverbindungen des Quecksilbercyanids.* Vf. hat die folgenden Verbb. dargestellt: 1. *Quecksilberkupferbromocyanid*, $2HgCy_2.CuBr_2.4NH_3$. 2. *Quecksilberkadmiumbromocyanid*, $2HgCy_2.CdBr_2.4NH_3.2H_2O$, und 3. *Quecksilberkadmiumjodocyanid*, $HgCy_2.CdCy_2.HgJ_2.4NH_3$. Ein dem letzteren entsprechendes Chlorocyanid besteht, konnte aber nicht im reinen Zustande isoliert werden. (Cr. **112**. 535—36. [9/3.*].) SACHSSE.

Konrad Haack, *Über Arsenate und Phosphate des Quecksilbers.* Während sich die Ansichten über die Phosphate des Quecksilbers so ziemlich geklärt haben, erscheinen die Angaben über die Arsenate mangelhaft u. widerspruchsvoll. Die zur Aufklärung dieser Verhältnisse vom Vf. unternommene Arbeit lieferte folgende Resultate: 1. *Normales Quecksilberoxydarsenat*, $Hg_3(AsO_4)_2$ (schweres, zitronengelbes Pulver, in Spuren l. in h. W., beim Erkalten in Flittern wieder ausgeschieden, ll. in Salzsäure, l. in HNO_3, unl. in H_3AsO_4) erhalten: a. aus Legg. von Quecksilberoxydnitrat u. Dinatriumarsenat, b. aus Legg. von Quecksilberoxydnitrat u. Mononatriumarsenat, c. durch Eintropfen von Arsensäure in überschüssiges Quecksilbernitrat. Das Arsenat wird durch die Haloidsalze der Alkalien zerlegt, z. B. durch

NaCl in rotbraunes Quecksilberoxychlorid; gegen W. ist es völlig indifferent. 2. *Normales phosphorsaures Quecksilberoxyd*, $Hg_3(PO_4)_2$ (schweres, weifses, krystallinisches Pulver, wl. in h. W., beim Erkalten in Nadeln abgeschieden, ll. in Salzsäure, l. in HNO_3, unl. in H_3PO_4), erhalten: a. aus stark saurer Lsg. von Quecksilberoxydnitrat u. Dinatriumphosphat, b. aus Quecksilberoxydnitrat u. Mononatriumphosphat, c. aus H_3PO_4 u. überschüss. $Hg(NO_3)_2$. Das Phosphat wird ebenfalls durch NaCl-Lsg. in rotbraunes Quecksilberoxychlorid, $HgCl_2 + 3HgO$, zerlegt, u. setzt sich auch wie das Arsenat mit Silbernitrat einfach um. 3. Überschüssige Quecksilberchloridlsg. u. Dinatriumarsenat bewirken gelben Nd. von $3Hg_3(AsO_4)_2 + 5HgCl_2.8HgO + 62aq.$, überschüssige Dinatriumarsenatlsg. u. $HgCl_2$ einen gelben Nd. von $3Hg_3(AsO_4)_2 + 5HgCl_2.9HgO + 3aq.$ (NB. beide Ndd. unterscheiden sich vielleicht nur durch den Wassergehalt.) — Durch Mononatriumarsenat, resp. Arsensäure keine Fällung. 4. Verd. oder konz. Lsgg. von $HgCl_2$ u. Na_2HPO_4 geben zunächst gelbe Trübung, dann gelben Nd., worauf Bräunung u. Umwandlung in rotbraunes Quecksilberoxychlorid, $HgCl_2 + 2HgO$, eintritt. 5. Dinatriumarsenat-, resp. Dinatriumphosphatlsg. verwandeln: a. das unl. basisch schwefelsaure Quecksilberoxyd beim Kochen in HgO u. $Hg_3(AsO_4)_2$, resp. $Hg_3(PO_4)_2$, b. das unl. Quecksilbersulfidnitrat, $Hg(NO_3)_2.2HgS$, unter Ausscheidung von schwarzem HgS. 6. Lsgg. von Quecksilberoxydulnitrat u. überschüssigem arsensauren Natron, resp. überschüssigem phosphorsauren Natron geben orangefarbenes normales Merkuroarsenat, Hg_3AsO_4, resp. reines Merkurophosphat, Hg_3PO_4; ist dagegen das Quecksilbersalz im Überschusse, so entstehen Doppelsalze aus dem normalen Merkuroarsenat, resp. Merkurophosphat, u. einem basischen Merkuronitrat. Die Formeln derselben sind: $3Hg_3AsO_4 + 2(HgNO_3 + Hg_2O)$; $5Hg_3PO_4 + 2HgNO_3 + Hg_2O + H_2O$; $Hg_3PO_4 + HgNO_3 + H_2O$ (GERHARDT's Salz). Fafst man diese Doppelsalze als Verbb. des normalen Merkuroarsenates, resp. -phosphates mit dem primären, sekundären u. tertiären Merkuroorthonitrat auf, so ergeben sich die Formeln: $3Hg_3AsO_4 + 2Hg_3NO_4$; $5Hg_3PO_4 + 2Hg_2HNO_4$; $Hg_3PO_4 + HgH_2NO_4$ (GERHARDT's Salz). — Aus Obigem ergiebt sich die völlige Analogie zwischen den Arsenaten u. Phosphaten des Quecksilbers bezüglich ihrer Bildungsweise, Zusammensetzung u. Eigenschaften, deren späte Erkenntnis wohl den fehlerhaften Methoden der Analyse der arsensauren Quecksilberverbb. zuzuschreiben ist. Vf. bewirkt die Trennung der Arsensäure vom Quecksilber dadurch, dafs er die das Quecksilber als Oxyd enthaltende Substanz in wenig HCl löst, die Lsg. mit NH_3 übersättigt, Cyankaliumlsg. bis zur Lsg. des weifsen Nd., dann $^1/_3$ der Fl. Ammoniak, dann $^1/_3$ absoluten A. hinzugiebt u. nun die Arsensäure mit Magnesiamischung fällt. Das Quecksilber wird aus dem schwach angesäuerten u. verdünnten Filtrate durch H_2S ausgeschieden. Ist das Quecksilber als Oxydul vorhanden, so wird dieses erst durch Erwärmen mit wenig HCl, HNO_3 u. $KClO_3$ oxydiert (das Chlor durch Erwärmen verjagt). Auch Phosphorsäure läfst sich auf diese Weise sehr genau vom Quecksilber trennen. (A. **262**. 181—95. 14/2. [17/10. 90.] Berlin. Lab. v. Dr. JUL. PHILIPP.) WACHTER.

Meyerhoffer, Amsterdam, *Über Cupridoppelsalze und Molekülverbindungen.* Folgende neue Cupridoppelsalze wurden dargestellt: Cuprikaliumchlorid, $CuCl_2.KCl$; Cupriammoniumchlorid, $CuCl_2.NH_4Cl$; Cupridirubidiumchlorid, $CuCl_2.2RbCl.2H_2O$; Cuprilithiumchlorid, $CuCl_2.LiCl$; Cupriammoniumbromid, $CuBr_2.NH_4Br$; Pentacupriditetraäthylammoniumchlorid, $5CuCl_2.2N(C_2H_5)_4Cl$; Pentacupriditetramethylammoniumchlorid, $5CuCl_2.2N(CH_3)_4Cl$. Die Cu-ärmeren Doppelsalze krystallisieren bei gewöhnlicher Temperatur aus Lsgg. der Salzgemische aus; die Cu-reicheren dagegen scheiden sich aus konz. Essigsäurelsgg. bei höherer Temperatur aus. Sie sind ll. in W. u. werden durch Glycerin beim Kochen leicht reduziert. Die am besten untersuchten Salze, Cupridikaliumchlorid u. Cuprikaliumchlorid, sind durch folgende „Umwandlungen" miteinander verknüpft:

$$CuCl_2.2KCl.2H_2O = CuCl_2.KCl + KCl + 2H_2O$$

und

$$CuCl_2.2KCl.2H_2O + CuCl_2.2H_2O = 2CuCl_2.KCl + 4H_2O$$

(Umwandlungstemperaturen 92° u. 56°). Jede Umwandlung ist an eine bestimmte Temperatur geknüpft, bei welcher die Rk. vollständig in einem Sinne verläuft. Zu den Umwandlungen gehören: 1. Schmelzerscheinungen beim Übergange allotroper oder physikalisch-isomerer Körper ineinander. 2. Die Bild. u. Spaltung der Molekülverbb. (Hydrate, Doppelsalze). Die Umwandlungstemperaturen werden wie die FF. bestimmt, indem man die betreffenden Systeme über die Umwandlungstemperatur erhitzt, langsam abkühlen läfst u. beobachtet, bei welcher Temperatur der Stand des Thermometers einige Zeit unverändert bleibt. — Die wesentlichen Bedingungen der Umwandlungen sind die Temperatur u. die Konz., u. läfst sich durch Variierung derselben die ganze Gruppe von Molekülverbb. aus denselben Stoffen durch ein Kurvensystem darstellen. Diese Kurven heifsen Lösungskurven u. haben als Abscisse die Temperatur, als Ordinate irgend eine Eigenschaft der gesättigten Lsg. (Dampfspannung, elektrisches Leitvermögen, D., Konzentration u. Löslichkeit). Die Löslichkeitskurven sind demnach nur ein spezieller Fall der Lösungskurven. Jedes System von Körpern oder jeder Körper hat eine eigene kontinuierlich u. in wesentlich gleicher Richtung verlaufende Lösungskurve, welcher sich bei der Umwandlungstemperatur die dem neuen Systeme entsprechende Kurve ansetzt. Da letztere eine andere Richtung hat, so ist im Kurvenbilde die Umwandlungstemperatur durch einen Knick gekennzeichnet. Zu den Molekülverbb. gehören ferner die sogen. sauren Salze: z. B. $KHSO_4$ oder richtiger $K_2SO_4.H_2SO_4$ (F. gegen 200° bedeutet, dafs bei 200° 1 Mol. H_2SO_4 gerade 1 Mol. K_2SO_4 aufzulösen vermag), u. die sogen. basischen Salze. (VDN. **63.** II. 105—7. Sept. 1890. Bremen.) WACHTER.

Georg Buchner, *Zur Kenntnis des Cadmiumsulfides.* Fortgesetzte Beobachtungen haben Vf. gelehrt, dafs seine frühere, auf grund zwei Jahre langer Versuche aufgestellte Behauptung (**87.** 1280), nur für die mit trocknenden Ölen angeriebenen Cd-Farben (welche nach vier Jahren noch unverändert waren) noch zu Recht besteht, dafs dagegen bei längerer Einwirkung des Lichtes sowohl auf trockenes, als auch auf mit Wasser befeuchtetes Cadmiumsulfid die α-Modifikation (hellcitronengelbes CdS) gänzlich, die β-Modifikation (mennigrotes CdS) teilweise oxydiert werden, was bei β- wahrscheinlich von noch enthaltenem α-CdS herrührt. Hellcitronengelbes α-CdS in Stücken war nach 4 Jahre langer Einw. des Lichtes hellschwefelgelb geworden und gab an W. reichlich $CdSO_4$ ab, in Pulverform und unter öfterem Befeuchten 4 Jahre lang belichtet, war es vollständig weifs u. in W. l. geworden; rotes β-CdS wurde unter gleichen Vers.-Bedingungen, obwohl dem Auge unsichtbar, teilweise oxydiert. Aus seinen Versuchen zieht Vf. den für die Praxis wichtigen Schlufs, dafs bei der Ölmalerei, also unter dem Schutze des trocknenden Öles, die beiden Modifikationen des CdS unveränderlich sind am Lichte, dafs aber für die Aquarellmalerei, wo das CdS in mehr oder weniger trockenem und ungeschütztem Zustande dem Lichte ausgesetzt ist, dem CdS nicht die gleiche Beständigkeit innewohnt, dafs dies aber besonders für das hellcitronengelbe CdS gilt. — Während Vf. früher zwei CdS-Modifikationen annahm, unterscheidet er heute deren vier. Die α- und β-Modifikation sind nach v. KLOBUKOW und HAUSHOFER mikrokrystallinisch, die γ-Modifikation von L. L. DE KONINCK u. E. PROST ist kolloidal, u. die vom Vf. aufgefundene δ-Modifikation endlich ausgeprägt amorph. δ-CdS wird erhalten durch Fällen einer Lsg. von $Cd(OH)_2$ in wss. NH_3 mit NH_4HS als hellgelber, voluminöser Nd., der nach dem Auswaschen u. Trocknen bei gelinder Wärme dunkelgelb u. schliefslich dunkelrot wird. Der Nd. liefert ein rotgelbes, sandig anzufühlendes Pulver, das, mit Öl angerieben, gar keine Deckkraft besitzt. Auch beim

starken Glühen von α-CdS mit S-Pulver scheint sich δ-CdS zu bilden. — Vf. denkt sich die vier CdS-Modifikationen wie folgt konstituiert:

$$\alpha.\ \begin{matrix}Cd-Cd-Cd\\ |\qquad\quad |\\ S-S-S\end{matrix};\quad \beta.\ \begin{matrix}Cd-Cd-Cd-Cd\\ |\qquad\qquad\quad |\\ S-S-S-S\end{matrix};\quad \gamma.\ Cd{=}S;\quad \delta.\ \begin{matrix}Cd-Cd\\ |\quad\ |\\ S-S\end{matrix}.$$

Die Eigenschaften derselben sind kurz folgende: *α-CdS.* Schwerer Nd., durch H_2S aus neutralen oder schwach sauren Cd-Salzlsgg. Reincitronengelbe, leuchtende, mit Öl verrieben, stark deckende Farbe. Liefert in Verb. mit Weiſs ein reines Gelb. D. 3,906—4,147. Krystallisiert wahrscheinlich hexagonal; wird durch nasc. H in β-CdS umgewandelt. Beim Erhitzen wird es dunkelgelb, dann orange, prachtvoll karmoisinrot, zuletzt dunkelviolettrot, beim Erkalten jedoch wieder hellgelb. — *β-CdS.* Schwerer Nd., durch Fällen mittels H_2S aus stark saurer Lsg. Mennigrote, leuchtende, mit Öl stark deckende Farbe. In Verb. mit Weiſs wird es rein rot. D. 4,492—4,513 (Klobukow). Wahrscheinlich hexagonal; kommt wie α-CdS als Greenokit in der Natur vor. Geht durch Einw. von Säuren u. oft durch längeres Erhitzen in α-CdS über. Reines β-CdS scheint am Lichte völlig intakt zu bleiben. Bei kurzem Erhitzen liefert es denselben Farbenwandel wie α-CdS u. ist nach dem Erkalten meist rot, zuweilen auch gelb. — α- und β-CdS an und für sich als auch in den verschiedensten Mischungsverhältnissen (dunkel- bis pomeranzengelb) bilden die Cd-Farben des Handels. — *γ-CdS* erhält man nach de Koninck durch Einw. von H_2S auf neutrale CdJ_2-Lsg. oder nach E. Prost durch Fällung von ammoniakalischer $CdSO_4$-Lsg. mit H_2S u. Behandeln des in W. suspendierten Nd. mit H_2S. — γ-Cd-Lsg., ist goldgelb u. fluoresziert im reflektierten Lichte. Bei der Koagulation durch Salze, wie NH_4Cl, K_2SO_4 oder $CdSO_4$, das noch in einer Verd. 1 : 250 000 wirkt, fällt δ-CdS. — *δ-CdS.* Darst. wie oben erwähnt. Amorphe, dunkelrotbraune Stücke von glasigem, harzartigem Bruche, ein sandiges Pulver gebend. In W. suspendiert mit H_2S behandelt, geht es in γ-CdS über. — Für die Malerei sind, wie bereits erwähnt, nur α- u. β-CdS u. deren Mischungen wertvoll. (ChZ. **15**. 329—31.) Hefelmann.

Organische Chemie.

de Forcrand, *Thermische Untersuchung über die Alkalisalze des Erythrits.* Die Lösungswärmen der Verbb., welche Vf. vor kurzem (**91**. I. 653) beschrieben hat, sind:

$C_8H_{10}O_8.NaO.3HO$	oder	$C_8H_9NaO_8.4HO$	— 6,57 Cal.
$C_8H_{10}O_8.NaO$	„	$C_8H_9NaO_8.HO$	— 1,06 „
$C_8H_{10}O_8.KO$	„	$C_8H_9KO_8.HO$	— 4,35 „
$C_8H_9NaO_8$			+ 0,53 „
$C_8H_9KO_8$			— 1,23 „

Andererseits hat man für die Neutralisationswärme des Erythrits durch Natron + 0,69 u. durch Kali + 0,708 Cal. Aus diesen Zahlen, sowie aus der Lösungswärme des Erythrits, Natrons u. Kalis etc. berechnet Vf. die Wärmemengen für eine ganze Reihe von Gleichungen, die sich auf die Bildung oder Zers. von Erythritverb. beziehen. Mit Weglassung der übrigen geben wir hier nur die folgenden:

$$C_8\ \text{Diamant} + H_9\ \text{Gas} + Na\ \text{fest} + O_8\ \text{Gas} = C_8H_9NaO_8\ \text{fest} + 257{,}67\ \text{Cal.}$$
$$C_8\ \text{Diamant} + H_9\ \text{Gas} + K\ \text{fest} + O_8\ \text{Gas} = C_8H_9KO_8\ \text{fest} + 264{,}22\ \text{Cal.}$$

Aus den gefundenen Wärmewerten schlieſst Vf., daſs bei der Einw. von Natron oder Kali auf Erythrit nicht eine einfache Addition stattfinden kann, sondern daſs Substitution nach $C_8H_{10}O_8 + NaO = C_8H_9NaO_8.HO$ stattfindet. Die Formeln der drei Erythrate sind also so zu schreiben, wie sie in der obenstehenden Tabelle hinter „oder“ bereits geschrieben sind. (Cr. **112**. 532—35. [9/3.*].) Sachsse.

Robert Otto und **Adelbert Rössing**, *Über die Einwirkung des Natriumphenylmerkaptids auf Chloracetessigäther.* Bei dieser Rk. wollten Vff. **90.** I. 760 Thiophenylacetessigsäther erhalten haben, HANTZSCH und später AUTENRIETH (**91.** I. 395) konnten aber nur Phenyldisulfid erhalten. Bei Wiederholung des Versuches erhielten Vff. ein Öl, welches sie als durch etwas Phenyldisulfid verunreinigten Thiophenylacetessigester ansprechen. Dieser hat 13,4 % S, das Disulfid 29,4 %, ihr Prod. 15,74 %. (B. **24.** 685—87. 23/3. [26/2.] Braunschweig. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

H. Moschatos und **B. Tollens**, *Über Additionsprodukte des Hexamethylenamins.* Hexamethylenaminlsg. giebt mit manchen Metallsalzen Ndd., die Hexamethylenamin enthalten, so mit Mercurinitrat, $[4(C_6H_{12}N_4).3(HgNO_3.OH)+10H_2O]$ und mit Goldchlorid. Auch mit Phenolen entstehen z. T. krystallinische Abscheidungen, worüber ausführliche Mitteilung folgen soll. (B. **24.** 695—96. 25/3. [7/3.]. WAGNER.

Hermann Jacobi, *Über die Oxime einiger Zuckerarten.* Vf. hat die Oxime des Traubenzuckers und der Rhamnose dargestellt und das Drehungsvermögen von Galaktoseoxim und Mannoseoxim (**89.** I. 419) gemessen. *Traubenzuckeroxim*, $C_6H_{12}O_5NOH$ aus Traubenzucker und freiem Hydroxylamin, mkr. Prismen aus wenig h. 80 %ig. Methylalkoh., F. 136—137°, sll. in W., swl. in A., unl. in Ä., hat Birotation, das konstante $[\alpha]_D 20° = -2,2$; Rhamnoseoxim, $C_6H_{12}O_4NOH$, wegen der grofsen Löslichkeit ebenfalls mit freiem Hydroxylamin darzustellen, Tafeln aus h. Methylalkoh., F. 127-128°, sll. in W., zwl. in h. A., unl. in Ä., hat Birotation als konstantes $[\alpha]_D 20°$, ergab sich + 13,7 und + 13,5°. Die ebenfalls Birotation zeigenden Oxime von Galaktose und Mannose haben konstantes $[\alpha]_D 20° + 14,5°$ und + 15°, bezw. 3,2° und 3,1°. (B. **24.** 696—99. 23/3. [9/3.] Würzburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Georg Salomon, *Zur Kenntnis des Paraxanthins.* Wenn man einen Paraxanthinkrystall vorsichtig erhitzt, so verliert er allmählich seinen Glanz u. nimmt ein trübes, weifsliches Aussehen an. Diese Erscheinung, welche auf Wasserverlust deutet, steht in scheinbarem Widerspruche mit der früheren Angabe des Vfs. (**84.** 490), dafs das Paraxanthin kein Krystallwasser enthält. Vf. hat daher seine Unters. an zwei verschiedenen Präparaten wiederholt u. ist zu dem Ergebnisse gelangt, dafs das Paraxanthin sowohl mit als ohne W. krystallisieren kann. (Z. **15.** 319—20. 24/3. Berlin. Chem. Laborat. d. pathol. Inst.) SACHSSE.

C. Liebermann und **A. Seyewetz**, *Zur Reinheit des Benzols.* Im käuflichen Bzl., K. 80—82°, finden sich noch 0,2—0,3 % CS_2, das krystallisierte Bzl. ist frei von CS_2, ebenso Bzl. aus Benzoësäure. Man erkennt und bestimmt den CS_2 durch Phenylhydrazin, welches mit ihm das in Bzl. unl. phenylsulfocarbazinsaure Phenylhydrazin, $CS(S.N_2H_3C_6H_5)N_2H_4C_6H_5$, bildet. Die Grenze der Rk. scheint bei 0,02 % Gehalt an CS_2 zu liegen, zur Ausführung der Bestimmung setzt man zu 10 ccm Bzl. 4—5 Tr. Hydrazin, filtriert nach 1—1½ Std., trocknet im Vakuum und wägt. Da der CS_2 bei der Rektifikation in den Vorlauf geht, kann durch dessen Analyse die Bestimmung noch schärfer gemacht werden. (B. **24.** 788—90. 23/9. [9/3.] Berlin. org. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

R. Heise, *Synthese einiger Kohlenwasserstoffe.* Vf. hat nach der FRIEDEL-CRAFT'schen Rk. *n-Propylbenzol*, *m- und p-Di-n-propylbenzol*, ferner *p-n-Propylisopropylbenzol* aus n-Propylbromid und p-Bromcumol mit Na erhalten.

m-Di-n-propylbenzoldisulfosäure, zerfliefsl. Tafeln, Pb-Salz, $C_6H_2(C_3H_7)_2(SO_3)_2Pb + 1\frac{1}{2}H_2O$, rechteckige Tafeln, ll. in k. W., sll. in h. W. Ba-Salz, $C_6H_2(C_3H_7)_2(SO_3)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, Täfelchen, ll. in W., Disulfamid, F. 195°, Nadeln; p-n-Propylisopropylbenzolsulfosäure, Nadeln, F. 59—60°, Pb-Salz, $[C_6H_3(C_3H_7)(C_3H_7)SO_3]_2Pb + H_2O$, mkr. Nadeln, wl. in k. W.; Ca-Salz, $[C_6H_3(C_3H_7)(C_3H_7)SO_3]_2Ca + 8H_2O$, Nadeln; Sulf-

amid, Nadeln aus W. oder verd. A., F. 95—96°. (B. **24**. 768—72. 23/3. [10/3.] Rostock. Univ.-Lab.) WAGNER.

Paul Fritsch, *Darstellung von Dichlorhydrinäthern aromatischer Säuren.* Vf. hat bei Wasserbadhitze in mit dem doppelten Gewicht Glycerin durchtränkte Benzoësäure, Salicylsäure, p-Kresotinsäure und Anissäure Salzsäuregas geleitet und die Dichlorhydrinester der betreffenden Säuren erhalten. (Vgl. GÖTTIG **91**. I. 614.) Das Benzodichlorhydrin hat z. B. die Formel $CH_2Cl.CH(O.CO.C_6H_5)CH_2Cl$. *Benzodichlorhydrin*, $C_{10}H_{10}O_2Cl_2$, Öl, K_{150}. 230—235°, D^{15}. 1,28; *Salicyldichlorhydrin*, $C_{10}H_{10}O_3Cl_2$, Nadeln aus h. A., F. 45°; *p-Kresotindichlorhydrin*, $C_{11}H_{12}O_3Cl_2$, Nadeln aus h. A., F. 45,5°; *Anisdichlorhydrin*, $C_{11}H_{12}O_3Cl_2$, Schuppen aus h. A., F. 81°. (B. **24**. 775 bis 778. 23/3. [10/3.] Rostock. Univ.-Lab.) WAGNER.

Paul Fritsch, *Darstellung von Triglyceriden aromatischer Säuren.* Aus den vorstehend beschriebenen aromatischen Dichlorhydrinestern und Natriumsalzen organischer Säuren entstehen bei 180—200° z. B. nach:

$$\begin{array}{l}CH_2Cl\\ \dot{C}H.O.CO.C_6H_5\\ \dot{C}H_2Cl\end{array} + 2C_6H_4<\begin{array}{l}COONa\\OH\end{array} = 2NaCl + \begin{array}{l}CH_2.O.CO.C_6H_4.OH\\ \dot{C}H.C.CO.C_6H_5\\ \dot{C}H_2.O.CO.C_6H_4.OH\end{array}$$

gemischte und einfache Triglyceride aromatischer Säuren, also „aromatische Fette". Dem Reaktionsprod. entzieht man das Chlormetall durch h. W. oder das Triglycerid durch Ä., Chlf., Bzl., CS_2. Man krystallisiert nach mehrstündigem Stehen mit k. A. aus Ä. oder Methylalkoh. Die Verbb. sind unl. in W., wl. in A., ll. in Ä., Chlf., Bzl., CS_2. *Tribenzoin*, $C_{24}H_{20}O_6$, Nadeln, F. 70,5°; *Trisalicylin*, $C_{24}H_{20}O_9$, Nadeln, F. 79°; *Trianisin*, $C_{27}H_{26}O_9$, Nadeln, F. 103,5°; *Tri-p-kresotin*, $C_{27}H_{26}O_9$, F. 118°, undeutliche Kryst.; *Disalicylbenzoin*, $C_{24}H_{20}O_8$, Nadeln, F. 95°; *Dibenzosalicylin*, $C_{24}H_{20}O_7$, ölig. Die Darstellung der Triglyceride ist zum Patent angemeldet. (B. **24**. 779—82. 23/9. 90. [10/3.] Rostock. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. Kossel und **M. Krüger**, *Verseifung von Estern durch Natriumalkoholat.* Dieses Verfahren, welches kürzlich (**90**. II. 380) KOSSEL u. OBERMÜLLER mitteilten, wurde weiter auf seine Anwendbarkeit bei der Analyse der Tier- und Pflanzenfette geprüft. Um über den Verlauf der Rk. u. über die Bildung etwaiger Zwischenprodd. Aufklärung zu erhalten, wählten Vff. für ihre weiteren Verss. zunächst den Salicylsäurephenylester (Salol). Eine ätherische Lsg. des Salols wurde mit einer Lsg. von Natriumalkoholat bei Zimmertemperatur digeriert, die Prodd. bestanden aus Salicylsäure, Phenol u. Salicylsäureäthylester. Auch unter den Prodd. der Verseifung von Hammeltalg mit Natriumäthylat oder Amylat finden sich die entsprechenden Ester der Fettsäuren. Die Ausführung der Fettsäurebestimmung im Fette gestaltet sich folgendermaßen: Die zur Verseifung nötige Menge von Na-Alkoholat ist jedesmal frisch zu bereiten. Man l. hierzu 5 g metallisches, blankes Na in 100 ccm absolutem A., ohne während der heftigen Rk. zu kühlen. Zur Vermeidung des allzustarken Abdunsten des A. nimmt man die Lsg. am Rückflußkühler vor. Man füllt nötigenfalls auf 100 ccm auf, 10 ccm einer solchen Lösung genügen zur Verseifung von 5 g Hammeltalg, für Butterfett nimmt man etwa 15 ccm. Zur Analyse wägt man ungefähr 5 g des geschmolzenen Fettes in einem 250 ccm fassenden Kolben ab, übergießt sie mit 10—20 ccm absoluten A., erwärmt auf dem Wasserbade, bis das Fett wieder geschmolzen ist, und fügt 10—15 ccm der Alkoholatlsg. zu. Das Fett l. sich sofort. Alsdann verjagt man auf stark sd. Wasserbade den A., indem man den Kolben schief stellt, und erhitzt die trockene Seife noch kurze Zeit. Man l. hierauf die Seife in 100 ccm W. u. verfährt im übrigen nach den von HEHNER gegebenen Vorschriften. (Z. **15**. 321—30. 24/3. Berlin. Chem. Abt. d. physiol. Inst.) SACHSSE.

Emil Kafka, *Zur Kenntnis der Benzaldehydsulfosäure.* Da viele Abkömmlinge

des Benzaldehyds in W. w. l. sind, z. B. Bittermandelölgrün, Indigo etc., ist die Kenntnis der Derivate der Benzaldehydsulfosäure erwünscht. Vf. beschreibt einige Na-Salze, Oxim, $C_6H_4(SO_3Na)CH:NOH$, Blättchen, sll. in W., wl. in A.; Hydrazon, $C_6H_4(SO_3Na)CH:N.NH.C_6H_5$, Nadeln, wl. in k., ll. in h. W., in A. u. Essigsäure; Diphenylhydrazon, $C_6H_4(SO_3Na)CH:N.N(C_6H_5)_2$, Blättchen aus W., wl. in k. W. u. A., ll. in h. W.; α-Naphtylaminverb., $C_6H_4(SO_3Na)CH:N.C_{10}H_7$, gelbl. Prismen, ll. in W., wl. in A.; Naphtionsäureverb., $C_6H_4(SO_3Na)CH:N.C_{10}H_6.SO_3Na$, Nadeln aus verd. A., zll. in W., wl. in A.; p-Phenylendiaminverb., $[C_6H_4(SO_3Na)CH:N]_2:C_6H_4$, gelbl. Nadeln, ll. in W., wl. in A.; m-p-Toluylendiaminverb., $[C_6H_4(SO_3Na)CH:N]_2C_6H_4.CH_3$, kryst., fleischfarbenes Pulver, wl. in W. u. verd. A., unl. in A., ll. in verd. HCl.

Mit KCN entsteht aus der Sulfosäure *Benzildisulfosäure*, $\begin{array}{l}CO.C_6H_4.SO_3H\\ CO.C_6H_4.SO_3H\end{array}$, deren Ba-Salz kryst. Pulver, sll. in W., weniger in A., giebt mit Phenylhydrazin einen gelben, sll. Farbstoff, der Wolle intensiv orangegelb färbt. α-Naphtol vereinigt sich mit der Benzaldehydsulfosäure, das Bariumsalz der gebildeten Di-α-naphtolbenzylidensulfosäure, $[SO_3.C_6H_4.CH(C_{10}H_6OH)_2]_2Ba$, sll. in W. u. Alkali, unl. in A. Nach der PERKIN'schen Rk. geht Benzaldehydsulfosäure in *Sulfozimmtsäure* über, deren Ba-Salz, $Ba(SO_3.C_6H_4.CH:CH.COO)$, ll. in W., wl. in A. HNO_3 oxydiert die Benzaldehydsulfosäure zu m-Sulfobenzoësäure. (B. **24**. 791—97. 23/3. [11/3.] Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

Robert Otto, *Verhalten der Chloranhydride organischer Sulfosäuren gegen Thiophenole und Thioalkohole.* Die SCHOTTEN'sche Reaktion eignet sich nach GEORGESCU (**91**. I. 541) gut zur Einführung des Phenylsulforadikales in Phenole. Bei Thiophenolen versagt sie, es entstehen z. B. statt nach:

$$C_6H_5SO_2Cl + C_6H_5SH = HCl + C_6H_5.SO_2S.C_6H_5$$

der Phenyläther der Phenylthiosulfosäure, nach:

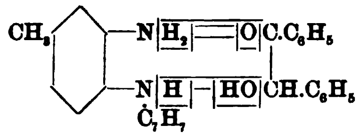
$$2C_6H_5SO_2Cl + 2C_6H_5SH = 2HCl + (C_6H_5)_2S_2 + 2C_6H_5SO_2H,$$

Phenyldisulfid und Benzolsulfinsäure. Geprüft wurde die Rk. bei Thiophenol, Thio-p-kresol und Äthylmerkaptan. (B. **24**. 713—16. 23/3. [4/3.] Braunschweig. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

S. Gabriel u. **Th. Heymann**, *Über die Einwirkung von Alkylenbromiden auf Thiamide.* I. Sd. Äthylenbromid bildet mit Thiobenzamid bekanntlich (**90**. I. 468) μ-Phenylthiazolin, $C_2H_4<\frac{N}{S}>C.C_6H_5$. Erwärmt man aber die Komponenten auf dem Wasserbade, so entsteht das Bromhydrat des Imidothiobenzoëäthylenesters, $[C_6H_5.C(:NH).S]_2:C_2H_4.2HBr$, F. 233°, daneben nur wenig μ-Phenylthiazolin. Der Ester zerfällt beim Kochen mit W. in $BrNH_4$ und *Äthylenmerkaptandibenzoëester*, $(C_6H_5.COS)_2:C_2H_4$, Tafeln aus A., F. 96°, der auch synthetisch aus Äthylenmerkaptan und Benzoylchlorid mit KHO in wss. Lsg. erhalten wurde. μ-Phenylthiazolin giebt mit Br ein Additionsprod., $C_9H_9NSBr_2$. II. Sd. Propylenbromid bildet aus Thiobenzamid das *Methyl-μ-phenylthiazolin*, $C_{10}H_{11}NS$ Öl; $C_{10}H_{11}NS.C_6H_2(NO_2)_3OH$, wl.; $(C_{10}H_{11}NS)_2H_2PtCl_6$. III. Aus sd. Äthylenbromid und o-Toluylthiamid erhält man *μ-o-Tolylthiazolin*, $C_{10}H_{11}NS$ Öl, K_{90}. 200—203°, analog *μ-p-Tolylthiazolin*, $C_{10}H_{11}NS$, Täfelchen aus h. A., F. 81°. IV. Sd. Äthylenbromid erzeugt aus Thiacetamid keine Anhydrobase, auf dem Wasserbade wird das Bromhydrat des Imidothioessigsäureäthylenesters gebildet. (B. **24**. 782—88. 23/3. [12/3.] Berlin I. Univ.-Lab.) WAGNER.

Eug. Lellmann, *Über die Reduktion des Acetyl-o-nitrobenzyl-p-toluidins u. des Benzoyl-o-nitrobenzylanilins.* Vf. bestätigt die Richtigkeit der von SÖDERBAUM und WIDMAN (**90**. II. 439) gemachten Angaben, die von C. STICKEL ausgeführten Analysen waren falsch. (B. **24**. 718. 23/3. [5/3.] Tübingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

Otto Fischer, *Über eine neue Klasse von fluoreszierenden Farbstoffen der Chinoxalinreihe.* Nachdem die Konstitution der Safranine u. Induline ermittelt ist, gewinnen besonders solche Azine an Interesse, deren Stickstoff noch Phenyl oder ein anderes Radikal bindet. Derartige Verbb. sind leicht aus α-Ketonalkoholen und o-Diaminen zu gewinnen, z. B. entsteht durch Zusammenschmelzen von Benzoïn u. o-Amidoditolylamin (**91**. I. 317) ein Farbstoff unter Austritt von 2 Mol. W. Diese



dihydrierten Azine sind lebhaft gefärbt und fluoreszieren in Ä. oder Bzl. gel. gelb oder blaugrün, während die einfachen Chinoxaline dies nicht thun. Dasselbe Verhältnis besteht zwischen Harmin und Harmalin (Dihydroharmin). Beschrieben sind *Diphenyldihydrochinoxalin*, $C_{20}H_{16}N_2$, aus Benzoïn und o-Phenylendiamin, gelbe Prismen aus Lg., F. 148—149°, ll. in Bzl. u. h. A., wl. in Ä., swl. in Lg., unl. in W. Man mufs die Komponenten 3 Stdn. auf 170° erhitzen, u. zwar im geschlossenen Rohre, weil sonst vorwiegend Oxydation zu Diphenylchinoxalin eintritt; *Diphenyl-n-tolyl-toluchinoxalin* aus Benzoïn u. o-Amidoditolylamin, $C_{28}H_{24}N_2$, hellgelbe Säulen aus Lg., ll. in Bzl., Ä. u. h. A., wl. in Lg., unl. in W.; Verb. aus Benzoïn und *Diphenyl-1.3.4-triamidobenzol*, $C_{32}H_{25}N_3$, grünl. gelbe Blättchen aus A., F. 223°, l. in Bzl. u. Chlf., wl. in A., Ä. u. Lg., die Salze sind rosenrot; Verb. aus Benzoïn u. *β-Phenyl-o-naphtylendiamin*, $C_{30}H_{22}N_2$, gelbe Nadeln oder Blättchen aus A., F. 163—164°, ll. in Ä. u. Bzl., weniger in A. u. Lg., Salze tiefrot. (B. **24**. 719—23. 23/3. [11/3.] Erlangen. Univ.-Lab.) WAGNER.

Otto Fischer u. Gustav Fischer, *Zur Geschichte der p-Amidocarbinole.* Die Bild. färbender Salze aus den Triphenylmethanfarbstoffen soll bekanntlich auf Wasserabspaltung zwischen dem Carbinolhydroxyl u. einer p-Amidogruppe des Benzolkernes beruhen. Vff. suchten festzustellen, ob Wasserabspaltung auch bei Diphenylmethanfarbstoffen oder beim p-Amidophenylcarbinol (p-Amidobenzylalkohol) die Salzbild. begleitet. Das Chlorhydrat der letzteren, bisher unbekannten Verb. hat nun die Formel $C_6H_4(CH_2OH)NH_2.HCl$ u. ist farblos, geht aber an der Luft u. beim Trocknen auf 100—120° in eine gelbe Verb. über. Die Vff. nehmen an, dafs dabei Wasserabspaltung erfolgt, diese ist aber nicht quantitativ. Löst man das gelbe Salz in W., so wird die Lsg. rasch farblos. Merkwürdigerweise läfst sich das farblose Salz im Wasserstoffstrome unzersetzt auf 130° erhitzen. Dafs beim p-Amidotriphenylmethan bei der Salzbild. kein W. abgespalten wird, trotzdem das Salz gefärbt ist, allerdings aber nicht färbt, zeigten BAEYER u. LÖHR (**90**. II. 142). Mit dem p-Amidotriphenylmethan ist übrigens identisch das Amidotriphenylmethan, welches FISCHER und FRÄNKEL (**87**. 1354) für die o-Verb. ansehen.

p-Amidobenzylalkohol, $C_6H_4(NH_2)CH_2OH$, durch Red. von p-Nitrobenzylacetat mit $SnCl_2$, wobei gleichzeitig die Acetylgruppe abgespalten wird, silberglänzende Blättchen aus verd. h. A., F. 95°, reduziert $AgNO_3$-Lsg.; Chlorhydrat s. o.; Bromhydrat, $C_6H_4(CH_2OH)NH_2.HBr$, Nadeln, Oxalat, $C_6H_4(CH_2OH)NH_2.2C_2O_4H_2$, Nädelchen aus verd. A.; F. 173° u. Zers.; Diacetat, $C_6H_4(CH_2O.CO.CH_3)NH.CO.CH_3$, Nadeln aus verd. A., F. 188°, wl. in W., Ä., Bzl., Chlf., ll. in Eg. u. A.; Benzoat, $C_6H_4(CH_2OH)NH.CO.C_6H_5$, silberglänzende Blättchen aus sd. Eg., F. 223°, kl. in W., A., Ä., Lg., Bzl., Chlf.; Kondensationsprod. mit Benzaldehyd, $C_{14}H_{13}NO$, Nadeln aus A., F. 95°, mit Salicylaldehyd, $C_{14}H_{13}NO_2$, gelbrote Nadeln aus Chlf. durch A., F. 163°, mit Zimmtaldehyd, $C_{16}H_{15}NO$, Blättchen aus Chlf. durch A., F. 155°. (B. **24**. 723—29. 23/3. [11/3.] Erlangen. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. Michaelis, *Über die Thionylamine* (II, vergl. I. MICHAELIS u. HERZ **91**. I. 72). Wie Anilin reagieren auch substituierte Aniline u. Äthylamin mit Thionylchlorid, d. h. es bilden sich Verb. der Formel R : N : SO.

1. A. MICHAELIS u. R. HERZ. Die Vff. machen weitere Mitteilungen über Thioanilin. Es entsteht auch aus Thionylchlorid u. salzsaurem Anilin, doch erfolgt hier erst beim Erhitzen Rk. Alkali bildet Anilin u. schwefligs. Salz, konz. HCl erzeugt SO_2 u. Anilinchlorhydrat, trocknes HCl-Gas eine leicht zers. Verb., $C_6H_5NSO.2HCl$, welche durch mehr HCl in Anilinchlorhydrat u. Thionylchlorid übergeht, Br verwandelt in Tribromanilin u. Thionylbromid; Anilin u. etwas W. bildet Anilinsulfit, Anilin u. Benzaldehyd in alkohol. Lsg. den von SCHIFF aus Benzaldehyd u. Anilinsulfit erhaltenen Körper, der aber die Formel $2C_6H_5NH_2.C_6H_5.CHO.SO_2$ hat u. als schwefligs. Benzanilin zu bezeichnen ist. Hydrazine endlich führen das Thionylanilin in Hydrazone nach z. B.:

$$C_6H_5N:SO + C_6H_5NH.NH_2 = C_6H_5NH_2 + C_6H_5NH.N:SO$$

über. Diese Verbb. sind meist sehr krystallisationsfähig, unzersetzt mit Wasserdampf flüchtig u. durch Alkali in Hydrazin u. Alkalisulfit zu spalten. Hydrazin selbst (Diamid) ist als Chlorhydrat ohne Einwirkung auf Thioanilin, wahrscheinlich wird das Thionylhydrazon SO:N.N:SO durch W. zers. Aus p-Thionyltoluidin, welches schon a. a. O. beschrieben, entsteht mit p-Toluidin u. Benzaldehyd, die Verbindung $2C_7H_7NH_2.C_6H_5.CHO.SO_2$, Nadeln aus A., F. 119—120°; *o-Thionyltoluidin*, C_7H_7N: SO, fl., K_{100}. 184°. *Thionylbenzidin*, $SO:N.C_6H_4.C_6H_4.N:SO$, wird durch Erhitzen von Benzidin mit Thionylchlorid in Bzllsg. erhalten, rote Nadeln, wl. in k., leichter in h. Bzl., sll. in Chlf.

2. A. MICHAELIS u. C. HÜMME. *Thionyl-p-chloranilin*, $C_6H_4Cl.N:SO$, gelbliche Krystalle, F. 36°, K. 237°; *Thionyl-m-chloranilin*, $C_6H_4Cl.N:SO$, fl., K. 233°; *Thionyltribromanilin*, $C_6H_2Br_3.N:SO$, gelbe Nadeln, aus wenig Bzl., F. 74—75°; *Thionyl-m-nitranilin*, $C_6H_4(NO_2).N:SO$, gelbe Prismen, aus Bzl. durch Überschichten mit PAe., F. 63,5°; *Thionyl-p-nitranilin*, $C_6H_4(NO_2)N:SO$, gelbe oder gelbrote Nadeln aus Bzl. durch PAe., F. 70°.

3. A. MICHAELIS u. O. STORBECK. *Thionyläthylamin*, $C_2H_5.N:SO$, fl., K. 73°, riecht stechend nach Chlorkalk. (B. **24**. 745—57. 23/3. [9/3.] Rostock. Univ.-Laborat.) WAGNER.

A. Michaelis u. E. Godchaux, *Über aromatische Sulfine.* Thionylchlorid wirkt auf Dimethylanilin auch bei Ggw. von $AlCl_3$ nicht ein, das gesuchte Thionyldimethylanilin entsteht aber auch nicht aus Quecksilberdimethylanilin u. Thionylchlorid, vielmehr wird hieraus *Hexamethyltriamidotriphenylsulfinchlorid*, $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3SCl + 6H_2O$, gebildet, gelbe Krystalle, F. 98° (wasserfrei 150°), sll. in A. u. Chlf., wl. in Ä., Lg., ll. in h., zwl. in k. W., reduzierende Mittel verwandeln in Thiodimethylanilin u. Dimethylanilin; $([C_6H_4N(CH_3)_2]_3SCl)_2PtCl_4$, gelbbraun. Nd.; $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3SCl.HgCl_2$, weißer Nd., ll. in HCl, F. 220°; $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3SCl.C_6H_2(NO_2)_3OH$, rötlichgelbe quadratische Blättchen aus A., F. 135°, wl. in k., ll. in h. A.; *Hexamethyltriamidotriphenylsulfinhydroxyd*, $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3SOH + 7H_2O$, F. 80—90° (wasserfrei 200°), gelbliche Nadeln aus W.; *Hexamethyltriamidotriphenylsulfinbromid*, $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3SBr$, F. 240°, wl. in k., ll. in h. W., A., Chlf., unl. in Ä.; *Hexamethyltriamidotriphenylsulfinjodid*, $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3SJ$, F. 242°, wl. in W. u. k. A., ll. in h. A. u. Chlf., unl. in Ä.

In diesen Verbb. muß vierwertiger Schwefel angenommen werden, der Vf. weist darauf hin, daß bereits eine große Anzahl Verbb. des vierwertigen Schwefels bekannt sind, zu welchen entsprechend zusammengesetzte Kohlenstoffverbb. bekannt sind. Die Unterschiede in physikalischer u. chemischer Beziehung sind aber stets viel größer als die formale Konstitutionsanalogie. (B. **24**. 757—64. 23/3. [9/3.] Rostock. Uinv.-Lab.) WAGNER.

E. Godchaux, *Über die Einwirkung von Selenylchlorid auf tertiäre aromatische*

Amine. Die Wirkungsweise ist wie beim Thionylchlorid (s. MICHAELIS u. GODCHAUX), d. h. es bilden sich nicht Selenyl-, sondern ausschliefslich Selenoverbb. Beschrieben sind: *Selenodimethylamin,* $Se[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, gelbliche Nadeln, F. 124°, nll. in k. A. u. Ä., ll. in h. A. u. Ä., Sulfat, $Se[C_6H_4N(CH_3)_2]_2.H_2SO_4$, Nadeln, F. 55°, sll. in W., Pikrat, $Se[C_6H_4N(CH_3)_2]_2.2C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe Blättchen aus A., F. 135°, ferner *Selenodiäthylanilin,* $Se[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$, Nädelchen, F. 83°, zll. in k. A. u. Ä., sll. in h. A. u. A., Chlorhydrat, $Se[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2.2HCl$, F. 73°, Pikrat, $Se[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$. $2C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe Blättchen u. Nädelchen aus A., F. 135°, ll. in h. A. (B. **24.** 765—67. 23/3. [10/3.] Rostock. Univ.-Lab.) WAGNER.

Hugo Schiff u. **A. Vanni**, *Über isomere Amidotolylurethane.* Im Anschlufs an **90.** II. 310 beschreiben Vff. folgende Verbb. *Oxamäthantolylurethan,* $CH_3.C_6H_3(NH.CO.OC_2H_5)(NHC_2O_2OC_2H_5)$, Nadeln aus verd. h. A., F. 128°, aus Toluylensemiurethan (a. a. O.) mit Oxaläther u. etwas A. am Rückflufskühler; *Urethanotolyloxamäthan,* $CH_3.C_6H_3(NHCOOC_2H_5)NHC_2O_2.OC_2H_5)$, F. 131°, ähnelt der isomeren Verb. u. entsteht aus Chlorameisensäureester u. Amidotolyloxamäthan in alkoh. Lsg. Aus diesen beiden Verbb. entstehen durch alkohol. NH_3 zwei isomere Verbb., $CH_3.C_6H_3(NHC_2O_2.NH_2)(NH.CO.OC_2H_5)$, nämlich *Oxamidotolylurethan,* F. 223°, u. *Urethantolyloxamid,* F. 209°, beides Prismen. Um festzustellen, welche Amidogruppe des m-Toluylendiamins zuerst durch ein Säureradikal substituiert wird, wurde bei 107° schm. Nitro-o-toluidin, $CH_3.C_6H_3(NH_2)^2(NO_2)^4$, durch Chlorameisensäureester in Nitrotolylurethan verwandelt u. dies reduziert. Hierbei entsteht $CH_3.C_6H_3(NO_2)NH.CO.OC_2H_5)$, Nadeln aus verd. A., F. 137°, *o-Urethan-p-toluidin,* $C_6H_3(CH_3)(NH.CO.OC_2H_5)^2(NH_2)^2$, welches zwar auch bei 91° schm. wie die Verb. aus Chlorameisensäureester u. Toluylendiamin, aber von ihr verschieden ist. Letztere ist deshalb p-Urethan-o-toluidin, die zuerst eintretende Äthocarbonyl- oder Äthoxalgruppe tritt also in das an p-Stelle befindliche Amid. (B. **24.** 687—89. 23/3. [3/3.] Florenz. Univ.-Lab.) WAGNER.

Hugo Eckenroth, *Synthese von Methylindigo aus p-Chloracettoluid und p-Tolylglykokoll.* Entsprechend dem Übergang vom Bromacetanilid in Indigo beim Schmelzen mit KHO (FLIMM **90.** I. 393) entsteht aus p-Chloracettoluid der Methylindigo. Auch nach HEUMANN's Rk. (**90.** II. 955) wird aus p-Tolylglykokoll Methylindigo gebildet. (B. **24.** 693. 23/3. [7/3.] Ludwigshafen.) WAGNER.

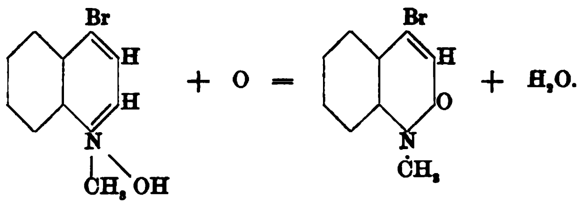
F. W. Semmler, *Über Anhydrogeraniol; über olefinische Terpene, eine neue Klasse von Terpenen, und über Ringschliefsung.* Vf. hat **91.** I. 415 gezeigt, dafs eine Verb. $C_{10}H_{16}O$, nämlich das Geranial, durch Wasserabspaltung in einen Ring, nämlich Cymol, übergeht.

Anders verhält sich das Geraniol, es verliert beim Kochen mit $KHSO_4$ auch W., aber das entstehende Terpen, $C_{10}H_{16}$, Öl, K. 172—176°, D_{20}. 0,8232; n_D bei 20° 1,4835, kann nicht als ringförmige Verb. betrachtet werden. Denn das Molekularbrechungsvermögen, welches höher als bei anderen Terpenen, deutet drei Doppelbindungen an, die nur bei kettenförmiger Atomanordnung in der Verb. $C_{10}H_{16}$ vorkommen können. Hiermit im Einklange steht die Bildung eines Reduktionsprod. $C_{10}H_{22}$ u. einer Bromverb. $C_{10}H_{16}Br_6$. Analoge olefinische Terpene sind aus Coriandrol, Linalool etc. zu erhalten.

Falls die Benzolderivate in den Pflanzen ebenfalls durch Ringschliefsung entstehen, so müssen sie aus Aldehyden entstanden sein, da nur bei ihnen die Ringschliefsung glückte. Aber auch nur dann, wenn das der Aldehydgruppe benachbarte C-Atom nicht mehr mit zwei H-Atomen verbunden war, wohl aber das fünfte C-Atom, dessen beide Wasserstoffatome mit dem Aldehydsauerstoff austreten. Der Aldehydwasserstoff bleibt also im Benzolderivat erhalten. (B. **24.** 682—85. 23/3. [28/2.] Greifswald. Univ.-Lab.) WAGNER.

C. Schotten, *Über die Oxydation hydrierter Pyridinbasen.* 1. *Die Überführung des Tetrahydrochinolins in Isatin.* Vf. hat früher gefunden, dafs die Benzoylverbb. hydrierter Pyridine durch $KMnO_4$ in Amidosäuren der aliphatischen Reihe verwandelt werden (vgl. **88.** 1159) u. will dies nun zur Konstitutionsbestimmung bei Pyridinbasen verwenden. Er hat zunächst Benzoyltetrahydrochinolin oxydiert und im Wesentlichen *Benzoylisatinsäure* erhalten, $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.CO.COOH$, Prismen aus verd. A., F. 188° unter Übergang ins Anhydrid, kl. in W., ll. in A., l. in Ä. Das Anhydrid, also *Benzoylisatin*, $C_{15}H_9NO_3$, bildet gelbe Nadeln aus Eg., F. etwa 206°, wl. in k. Eg., besser in h. Eg., swl. in A. u. Ä., Alkali l. nicht, mit H_2SO_4 u. Thiophenbenzol entsteht Indopheninfärbung. Bei der Bild. des Indophenins ist also der Imidwasserstoff des Isatins nicht beteiligt. (B. **24.** 772—75. 23/3. [12/3.] Berlin. Physiol. Inst.) WAGNER.

Hermann Decker, *Über einige Ammoniumverbindungen.* I. Vf. hat das Verhalten von 18 Jodmethylaten u. 4 Jodäthylaten gegen Alkalien geprüft, bez. nachgeprüft. Durch Alkali, manchmal auch durch NH_3 entstehen aus den Derivaten des *Chinolins* u. *Akridins* zuerst Ammoniumhydroxyde, wl. in W., l. in A., Bzl. etc. Rein konnte nur α-Nitro-γ-bromchinoliniumhydroxyd u. das Phenylakridiniummethylhydroxyd erhalten werden. Bei gelindem Erwärmen mit Alkoholen gehen die Hydroxyde in vom hypothetischen Ammoniumalkoholat ableitbare Alkoholate über. An der Luft (u. quantitativ durch alkal. Ferricyankaliumlsg.) oxydieren sich die Hydroxyde leicht zu Basen, welche 2 Atome H weniger enthalten, mit Wasserdampf flüchtig sind und etwa 100° höher als die Chinolinmuttersubstanzen schm. Diese Verbb. sind die Carbostyrillaktamäther der ursprünglichen Chinoline, wie durch Identifizierung der durch Oxydation etc. aus dem Jodmethylat des α-Bromchinolins gewonnenen Verb. mit dem durch Methylierung aus γ-Bromcarbostyril entstandenen Verb. bewiesen wurde. Die Oxydation verläuft z. B. nach:

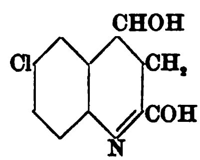


Einzelheiten werden später mitgeteilt. (B. **24.** 690—92. 23/3. [2/3.] Moskau.) WAGNER.

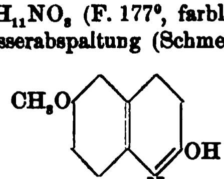
Aug. Bischler, *Über das Piperazin.* Ist in einem aromatischen Amin noch die Nitrosogruppe vorhanden, so wird beim Kochen mit KHO die Amidogruppe abgespalten. Nitrosodimethylanilin giebt bekanntlich Dimethylamin. Ebenso entsteht aus p-Dinitrosodiphenylpiperazin Piperazin. (B. **24.** 716—18. 23/3. [16/2.] Bern. Med.-chem. Lab.) WAGNER.

Arthur Eichengrün u. **Alfred Einhorn**, *Über das B-3-Methoxy-py-1.3-dioxy-2.3-dihydrochinolin.* In Hinsicht, dafs einerseits im Chinin in der p-Stellung des Benzolkernes eine Methoxygruppe nachgewiesen ist, andererseits das Methoxytetrahydrochinolin die nicht methoxylierte Muttersubstanz in der antipyretischen Wirkung übertrifft, versuchten Vff. in den Benzolkern des Py-1.3-dioxy-2.3-dihydrochinolins in die p-Stellung eine Methoxygruppe einzuführen. Als Ausgangsmaterial diente m-Chlorbenzaldehyd, $C_6H_4.Cl^1.(CHO)^3$ (K. 210,5—211,5°, bei 740 mm; F. 13°, nach ERDMANN u. SCHWECHTEN, F. 17—18°, B. **18.** 395), welcher durch Nitrieren (11 g Salpeter, 200 g H_2SO_4, 15 g Aldehyd) am besten unter 0° zunächst in o-Nitro-m-chlorbenzaldehyd, $C_6H_3.Cl^5.(NO_2)^2(CHO)^1$ (F. 77,5°, farbl. Nadeln, ll. in A., h. W. etc.) übergeführt wurde. Derivv. des letzteren: a. *Phenylhydrazon*, $C_{13}H_{10}O_2N_3Cl$ (F. 180

bis 181° unter Zers., Nadeln, l. in A., Ä. etc.), b. *Aldoxim*, $C_7H_5N_2O_3Cl$ (F. 112°, farbl. Nadeln aus h. W.). Aus o-Nitro-m-chlorbenzaldehyd erhält man auf verschiedenen Wegen eine o-Nitro-m-methoxyphenyl-β-milchsäure (s. u.) und aus dieser durch Reduktion das gesuchte p-Methoxydioxydihydrochinolin (s. u.). Mit Aceton (100 g) liefert o-Nitro-m-chlorbenzaldehyd (25 g) bei Zusatz von W. (35—40 ccm, bis zur beginnenden Trübung) und Natronlauge (14 ccm, 2%-ig.): 1. o-Nitro-m-chlorphenylmilchsäuremethylketon, $C_6H_3(NO_2)Cl(CHOH.CH_2.CO.CH_3)$ (F. 106,5—107,5°, monokline, farbl., sechseckige Täfelchen aus verd. A.), als Hauptprod., aus der alkoh. Lsg. durch Zusatz von W. Derivate: a. Phenylhydrazon (F. 157—158°, bordeauxrote Nädelchen aus Eg.), b. Ketoxim, $C_{10}H_{11}N_2O_4Cl$ (F. 151°, Tafeln aus A.). 2. o-Nitro-m-chlorphenylmilchsäureketon, $Cl.NO_2.C_6H_3.CHOH—CH_2—CO—CH_2—CHOH.C_6H_3.NO_2.Cl$ (F. 207,5—208,5°, schneeweiße, dendritische Gebilde aus Essigäther), scheidet sich beim Erkalten der alkoh. Lsg. aus. *Hydrazonderiv.*, $C_{23}H_{20}O_6N_4Cl_2$ (F. 193,5°, tiefrote Nädelchen aus Eg.). 3. o-Nitro-m-chlorzimmtsäureketon, $NO_2.Cl.C_6H_3.CH{=}CH.CO—CH{=}CH.C_6H_3ClNO_2$ (F. 205—206°, goldgelbe Nadeln, l. in h. Bzl., Eg., unl. in A.), Ausbeute 2—3%, geht nicht in die alkoh. Lsg. Derivate: a. o-Nitro-m-chlorphenyldibrompropionsäureketon, $C_{17}H_{10}O_5Cl_2N_2Br_4$ (F. 199—200° unter Zers., weiße Nädelchen aus Eg.), b. Phenylhydrazon (F. 194—195°, karmoisinrote Nädelchen aus Eg.). — Das o-Nitro-m-chlorphenylmilchsäuremethylketon giebt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid o-Nitro-m-chlorbenzylidenaceton, $Cl(NO_2)C_6H_3(CH{=}CH.CO.CH_3)$ (F. 143°, farbl. Säulen aus A.) und wird durch eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron zu I o-Nitro-m-chlorphenyl-β-milchsäure, $Cl(NO_2)C_6H_3(CHOH—CH_2.CO_2H)$ (F. 156° unter Zers., farbl., monokline, sechseckige, glasglzd. Täfelchen aus verd. A.), oxydiert. Eine dieser Säure stereochemisch isomere II, o-Nitro-m-chlorphenyl-β-milchsäure, $Cl^5(NO_2)^2C_6H_3(CHOH—CH_2.CO_2H)^1$ (F. 152°, Nädelchen, fettglänzend, ll. in w. W., wl. in Ä.), wird dadurch erhalten, daß man zunächst o-Nitro-m-chlorbenzaldehyd durch Erhitzen (140—150°, 8 Stdn.) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in o-Nitro-m-chlorzimmtsäure, $Cl(NO_2)C_6H_3(CH{=}CH.CO_2H)$ (F. 174—175°, farblose Nadeln aus verd. A.) überführt. Diese geht durch Addition von HBr in die o-Nitro-m-chlorphenyl-β-brompropionsäure, $Cl(NO_2)C_6H_3(CHBr—CH_2—CO_2H)$ (F. 142,5—143,5°, farbl. Nadeln aus A.), u. diese durch konz. Ammoniak bei 60° in o-Nitro-m-chlorphenyllaktamid, $Cl(NO_2)C_6H_3(CHOH—CH_2.CONH_2)$ (F. 148°, diamantglänzende Säulen aus Essigäther) über. Als Nebenprodukte entstehen hierbei die Ammoniumsalze der substituierten Zimmtsäure und Phenylmilchsäure II. Letztere (F. 152°, s. o.), aus dem Amid durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, liefert: a. B-3-Chlor-py-1.3-dioxy-2.3-dihydrochinolin:



(F. 172°, Nadeln aus Essigäther), durch Behandeln mit Eisenvitriol u. Ammoniak; b. o-Nitro-m-methoxyphenyl-β-milchsäure, $(CH_3O)(NO_2)C_6H_3(CHOH—CH_2.CO_2H)$ (F. 106°, farbl. Blättchen, ll. in w. W. etc. l. in Ä.), durch Erhitzen mit Kaliummethylatlösung. Letztere Säure wird mittels Eisenvitriol und Ammoniak zu B-3-Methoxy-py-1.3-dioxy-dihydrochinolin, $C_{10}H_{11}NO_3$ (F. 177°, farbl. Nädelchen, ll. in A. etc.) reduziert, welches durch weitere Wasserabspaltung (Schmelzen etc.) *p-Methoxycarbostyril:*



(F. 218—219°, gelbe oder braune, rhombische Krystalle aus Essigäther) giebt. — Die o-Nitro-m-methoxyphenyl-β-milchsäure wurde ferner durch direktes Methoxylieren (Kochen mit Kaliummethylat) der o-Nitro-m-chlorzimmtsäure u. analoge Weiterbehandlung der erhaltenen o-Nitro-m-methoxyzimmtsäure, $(CH_3O)(NO_2)C_6H_3(CH{=}CH.CO_2H)$ (F. 224,5—225,5°, Nadeln, l. in h. A., Eg.) dargestellt.

Zwischenprodukte hierbei sind: o-Nitro-m-methoxyphenyl-β-brompropionsäure, $C_{10}H_{10}NO_5Br$ (F. 162—163°, farbl. Nadeln, resp. rhomb. Tafeln aus Chlf.). — Lakton der o-Nitro-m-methoxyphenyl-β-milchsäure, $C_{10}H_8NO_5$ (F. 124—125°, farbl. Säulen aus Essigäther), u. o-Nitro-m-methoxyphenyl-β-laktamid, $(CH_3O)(NO_2)C_6H_3(CHOH—CH_2—CONH_2)$ (F. 187—188°, farbl. Täfelchen, l. in w. A.). — Schliefslich erhielten Vff. durch Einw. von Acetaldehyd auf den o-Nitro-m-chlorbenzaldehyd o-Nitro-m-chlorphenyl-β-milchsäurealdehyd, $(NO_2)Cl.C_6H_3(CHOH—CH_2—CHO)$, welcher in alkoh. Lsg. durch Kochen mit Silberoxyd zu Milchsäure II (F. 152°, s. o.), mittels unterchlorigsaurem Natron dagegen zu Milchsäure I (F. 156°, s. o.) oxydiert wird. Hierdurch ist die stereochemisch isomere Natur beider o-Nitro-m-chlorphenylmilchsäuren bewiesen, welche sich durch das Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms erklärt. Polymerie ist, wie Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, nicht vorhanden. (A. **262**. 133—81. 14/2. [24/10. 90.] Aachen. Organ. Labor. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

Oechsner de Coninck, *Ptomaine*. Vf. setzt die Unters. des Ptomains, $C_8H_{15}N$, fort, welches er früher bereits (**90**. II. 245) entdeckt hat. Die Darstellung des Bromhydrats erfordert dieselben Vorsichtsmafsregeln, wie die des Chlorhydrats. Es bildet weifse Nadeln, die sich an der Luft rötlich färben, es ist zerfliefslich, ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. Das Platinsalz der Base hat die eigentümliche Zusammensetzung $(C_{10}H_{15}N)_2.PtCl_4$, ist hellbraun, unl. in k. W., l. in sd. W., wobei es sich zers., wenn man die Lsg. längere Zeit kocht. Es schm. bei 206° und ist an feuchter Luft beständig. Das Chloraurat, $(C_{10}H_{15}N.HCl) + AuCl_3$, ist ein gelber, in k. W. unl. Nd., welcher sich ebenfalls mit h. W. zers. Löst man das Jodmethylat, $C_{10}H_{15}N.CH_3J$, in absolutem A. u. setzt der noch warmen Lsg. einen Tropfen konz. Kalilauge zu, so entwickelt sich eine lebhaft rote Färbung, welche bald in Braun umschlägt. Nach Verlauf von ungefähr einer Stunde liefs sich an der dunklen Fl. eine bläulichgrüne Fluoreszenz beobachten. (Cr. **112**. 584—85. [16/3.*].) SACHSSE.

Physiologische Chemie.

P. Walther, *Fick's Theorie der Labwirkung und Blutgerinnung*. FICK glaubt bewiesen zu haben (vergl. **89**. II. 456), dafs nicht jedes Caseïnmolekül mit einem Fermentmolekül in Berührung zu kommen brauche, um zu gerinnen. Die Beweise hierfür bestehen 1. in der blitzartigen Gerinnung durch das Labferment in der Praxis, wobei nicht daran zu denken sei, dafs die zähe M. des Fermentes sich so schnell u. gleichmäfsig verteile, dafs jedes Caseïnmolekül mit einem Fermentmolekül in Berührung komme. 2. In einem diese Erfahrung der Praxis bestätigenden Versuche. Nach dem Vf., der sich dabei auf SOXHLET's Urteil stützt, ist es dagegen eine unbestrittene Erfahrungssache u. eine Hauptregel im Käsereibetriebe, dafs die Labflüssigkeit möglichst innig u. gleichmäfsig mit der Milch gemischt werden mufs, wenn ein homogenes Koagulum, ein gleichmäfsiger Bruch erzielt werden soll. Bei der Darst. keiner einzigen Käsesorte findet die Gerinnung blitzschnell oder in wenigen Minuten statt. Bei der Bereitung des Emmenthaler Käses dauert die Gerinnung durchschnittlich 30 Minuten, bei den französischen Weichkäsen 3—5 Stdn., das Minimum der Gerinnungszeit ist im allgemeinen 20 Minuten. Soweit die Erfahrungen der Praxis, welche den Ansichten FICKS widersprechen. Was 2. den Versuch anlangt, so stellt Vf. dem von FICK ausgeführten einen anderen gegenüber, aus welchem sich ergiebt, dafs bei einer sorgfältig ausgeführten Überschichtung der Milch mit einer sehr kräftigen Labfermentlsg. oder bei Überschichtung der Lablsg. mit Milch keineswegs Erscheinungen auftreten, welche in irgend einer Weise zu den weit gehenden Schlüssen berechtigen, welche FICK's gezogen hat. Die schliefslich erfolgende Einw. des Fer-

mentes auf die entfernter liegenden Milchschichten wird durch Mischung, nicht durch eine Art von Fernwirkung hervorgerufen. Sieht man nämlich auch von Flüssigkeitsströmungen ab, welche durch Temperaturdifferenzen in verschiedenen Schichten verursacht werden, so läſst sich doch eine Bewegung der Fl. bei der Milchgerinnung durch Lab aus folgenden Gründen nicht vermeiden. Die Gerinnung unbewegter Milch durch Lab erfolgt so, daſs die ganze M. zunächst zu einer Art Gallerte erstarrt, wobei das Serum, d. h. die Molkenschicht, austritt. Das Austreten von Fl. u. die Bildung eines sich kontrahierenden Gerinnsels muſs notwendig mit einer Bewegung der Fl. verbunden sein. Ebensowenig wie ein Diffusionsversuch mit zwei übereinander geschichteten Fll. einen Sinn haben würde, wenn die eine Fl. während des Versuches in einen spezifisch schwereren festen Körper u. in eine spezifisch leichtere Fl. getrennt würde, ebensowenig kann der Milch-Lab-Überschichtungsversuch als ein solcher betrachtet werden, bei welchem nur die Gesetze der Diffusion in Betracht kommen. Vor der Hand ist kein Anlaſs vorhanden, den Boden der chemischen Mechanik, auf welchem wir mit unseren Anschauungen gegenwärtig stehen, zu verlassen u. eine neue Fermenttheorie zu konstruieren, die das Dunkel in der Lehre von den Fermenten noch mehr zu verdunkeln geeignet ist. (PAr. **48.** 529—36. München. Lab. SOXHLET.) SACHSSE.

E. Freund u. **F. Obermayer**, *Chemische Zusammensetzung leukämischen Blutes.* Der Leichenbefund eines groſsen intermuskularen Hämatoms bot den Vff. die Gelegenheit, eine groſse Menge leukämischen Blutes zu gewinnen, die dieselben zu einer eingehenden Analyse verwandten. Dieselbe ergab:

Wasser	895,8	Eiweiſs u. Hämatin	72,0
Feste Stoffe	104,2	Pepton	12,3
	1000,0	Fett	7,1
		Lecithin	3,8
		Cholesterin	2,1
		Salze	9,8

Zu vergleichen ist die Analyse mit den von HOPPE-SEYLER neuerdings (**91.** I. 334) gegebenen Blutanalysen bei Chylurie u. Melanosarkom. Der Gesamtstickstoff betrug 1,35%, der des enteiweiſsten Blutes 0,33% u. der Peptonstickstoff 0,13%. Daraus folgt für den Stickstoff der Extraktivstoffe 0,2%. 100 Tle. der 0,98% betragenden Asche enthielten:

	P_2O_5	SO_3	Cl	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3
Leukämie	16,92	12,31	17,82	15,65	38,52	0,47	0,07	2,24
Normal	8,82	7,11	30,74	26,55	24,11	0,90	0,53	8,16.

Der Vergleich zwischen dem leukämischen u. dem normalen Blute lehrt, daſs die festen Stoffe in dem ersteren vermindert sind. Dasselbe gilt für den Albumingehalt. Fett, Lecithin u. Cholesterin sind gegenüber der Norm vermehrt. Was die Asche anlangt, so weist sie in allen ihren Bestandteilen Differenzen gegenüber der Norm auf, Kalium, Chlor, Calcium u. Magnesium sind vermindert, Natrium u. Phosphorsäure vermehrt. (Z. **15.** 310—18. 24/3. Wien. Laborator. für medizin. Chemie.) SACHSSE.

Olof Hammarsten, *Vorkommen von Mukoïdsubstanzen in Ascitesflüssigkeiten.* Die bisherigen Angaben über das Vorkommen in Ascitesflüssigkeiten von dem Mucin verwandten Stoffen oder Mukoïden, wie sie Vf. nennt, sind sehr spärlich. Vf. beschreibt nun einige Fälle, in welchen die Ascitesflüssigkeit von Männern, wo also jede Beimengung von Pseudomucin aus einer Ovariengeschwulst absolut ausgeschlossen war, gewonnen wurde. Aus der Ascitesflüssigkeit wurden zwei Substanzen von mehr konstanter Zus. u. konstanten Rkk. isoliert, ein durch Essigsäure fällbares *Mukoïd* u. eine *Mucinalbumose.* Die Zus. beider war folgende:

	Mukoid			Mucinalbumose			
C	51,40	—	—	49,79	49,87	—	—
H	6,80	—	—	6,96	6,88	—	—
N	13,01	13,10	12,40	11,42	11,40	10,80	11,37

Die Präparate stammten von verschiedenen Fällen, so dafs die Übereinstimmung der Zahlen eine Gewähr dafür giebt, dafs die Mukoïde, bez. Mucinalbumosen aus den verschiedenen Ascitesflüssigkeiten dieselbe Substanz waren. Bei allen Patienten, von welchen die Ascitesflüssigkeiten gewonnen wurden, handelte es sich um eine Lebercirrhose, welche in den zwei zur Sektion gekommenen Fällen unzweifelhaft syphilitischer Natur war. Bisher ist bei nicht gleichzeitiger Anwesenheit einer Ovariengeschwulst nur in zwei Fällen, bei Carcinom, die Ascitesflüssigkeit sicher beobachtet worden, u. des Vfs. Beobachtungen zeigen also, dafs derartige Substanzen auch bei anderen Krankheiten in der Bauchflüssigkeit vorkommen können. In den von anderen beobachteten Fällen von Ascites hat man die gefundene Mukoïdsubstanz ohne weiteres als Pseudomucin bezeichnet, was kaum berechtigt sein dürfte. Als Pseudomucin hat Vf. nämlich nicht die Mukoïdsubstanzen überhaupt, sondern nur eine dem Mucin in gewisser Hinsicht sehr ähnliche, in Ovarienflüssigkeit vorkommende Substanz bezeichnet. Indes verhält sich keine der in vorstehender Arbeit beschriebenen Mukoïdsubstanzen wie das Pseudomucin, u. für die Annahme, dafs sie Spaltungsprodukte eines in der Fl. ursprünglich vorkommenden Pseudomucins seien, liegen keine genügenden Gründe vor. Wenn nun auch diese Stoffe vielleicht nicht als solche in der Fl. präformiert enthalten waren, sondern in der That Spaltungsprodd. einer komplizierteren Mukoïdsubstanz darstellen, so ist man doch nicht berechtigt, diese Muttersubstanz als Pseudomucin zu beseichnen. Das vom Vf. beschriebene Pseudomucin ist nämlich lange nicht die einzige in den Fll. oder Geweben des Körpers oder in den Ovarialflüssigkeiten vorkommende Mukoïdsubstanz. (Z. **15**. 202 bis 227. 24/3.) Sachsse.

A. Kossel, *Chorda dorsalis*. Für die Entscheidung der heute noch streitigen Frage nach der histologischen Stellung der Chorda dorsalis können neben den morphologischen auch chemische Unterss. mafsgebend sein. Es liegen aber nur spärliche Angaben über die chemische Beschaffenheit dieses Organes, u. zwar nur bei Petromyzon vor. Vf. hatte Gelegenheit, den Chordastrang des Störs in frischem Zustande zu untersuchen. Aus den vom Vf. mitgeteilten Beobachtungen läfst sich ebensowenig wie aus den bei Petromyzon angestellten Unterss. eine Stütze für die Anschauung entnehmen, dafs die Chorda dorsalis der Bindegewebsgruppe oder gar speziell dem Knorpelgewebe angehöre. Vf. konnte keinen der typischen gewebsbildenden Stoffe des Bindegewebes nachweisen. Mit Sicherheit läfst sich aber erkennen, dafs das Chordagewebe in chemischer Hinsicht vollkommen den Charakter embryonalen Gewebes zeigt. (Z. **15**. 331—34. 24/3. Berlin. Chem. Abteil. des physiol. Inst.) Sachsse.

Hugo Winternitz, *Eiweifs im normalen Harn*. Mit der Frage, ob jeder normale Harn stets u. unter jeder Bedingung Eiweifs enthalten müsse, haben sich in letzter Zeit Senator vom theoretischen Standpunkte aus, Posner u. Leube vom experimentell chemischen Standpunkte aus beschäftigt. Während jener auf Grund seiner Unterss. dieselbe unbedingt bejahen zu müssen glaubt, findet Leube, dafs der normale Harn zwar häufig Spuren von Albumin enthält, dafs aber dasselbe keinen notwendigen Bestandteil des normalen Harns ausmacht. Diese Verschiedenheit der Ansichten veranlafste die folgenden Unterss. des Vfs. Nach dem Ergebnisse derselben kommt Vf. zu demselben Schlusse, den schon Leube gezogen, dafs nämlich das Vorhandensein von Eiweifs nicht zum Begriffe des normalen Harns gehöre. Dagegen scheint allerdings das Vorkommen von Eiweifs, wenn auch nur in Spuren,

eine keineswegs seltene Erscheinung zu sein. Dafür sprechen nicht allein die zahlreichen Verss. POSNER's u. LEUBE's, sondern auch ein Vers. des Vfs., bei welchem derselbe wider Erwarten Eiweiſs im normalen Harne fand. Das wird indes um so weniger Wunder nehmen, als nach den Angaben SENATOR's u. a. Autoren innerhalb physiologischer Grenzen Eiweiſsausscheidungen bis zu 0,4‰ vorkommen können. (Z. **15.** 189—201. 24/3. Straſsburg. Physiol.-chem. Inst.) SACHSSE.

E. Salkowski, *Vorkommen und Nachweis des Hämatoporphyrins im Harn.* (Z. **15.** 286—309. 24/3. — C. **91.** I. 678.) SACHSSE.

Trasaburo Araki, *Bildung von Milchsäure und Glykose im Organismus bei Sauerstoffmangel.* Von HOPPE-SEYLER veranlaſst, über die Ursachen der Bildung von Milchsäure im Organismus u. ihres Auftretens im Harn Unterss. anzustellen u. speziell die Aufmerksamkeit auf die Beziehungen derselben zu Oxydationsvorgängen im Organismus zu richten, hielt es Vf. für unumgänglich, zunächst die Methode der Gewinnung der Milchsäure aus den Organen einer weiteren Prüfung zu unterwerfen. Um die Milchsäure aus ihren Verbb. abzuscheiden, hat WERTHER nach dem Vorgange DRECHSEL's Phosphorsäure statt der üblichen Schwefelsäure angewandt. Vf. hat nachgewiesen, daſs bei Verwendung von Phosphorsäure die Milchsäure vollständig u. namentlich auch frei von Verunreinigung mit Chlorverbb. zur quantitativen Bestimmung erhalten wird. Um die Einw. des Sauerstoffmangels auf warmblütige Tiere kennen zu lernen, hat Vf. sich zweier Methoden bedient, nämlich: 1. des Einbringens der Tiere in einen geschlossenen Raum, aus welchem die ausgeatmete CO_2 fortwährend durch Kalilauge entfernt u. zugleich der vom Tiere aufgenommene O des Atemraumes nicht durch O, sondern durch atmosphärische Luft ersetzt wurde, so daſs der summarische Gasdruck in dem Raume stets dem äuſseren Atmosphärendrucke fast vollkommen gleich blieb. Hierbei ist die einzige Änderung die allmählich weiter u. weiter fortschreitende Verarmung der vom Tiere geatmeten Luft an Sauerstoff. 2. In weiteren Versuchsreihen wurde die Verarmung des Blutes an O durch vorsichtige Vergiftung mit CO herbeigeführt. Überblickt man die Resultate der Versuche an Hunden, welche in dem geschlossenen Raume atmeten, so ist ersichtlich, daſs Eiweiſs, Zucker u. Milchsäure durch Einw. des O-Mangels auf die gut ernährten Tiere im Harne auftreten. Bei den Hunden, welche sich im Hungerzustande befanden, wurde durch den O-Mangel wohl Übergang von etwas Milchsäure in den Harn bewirkt, auch Eiweiſs fehlte nicht, aber Zucker fand sich nicht darin. Die Resultate der Versuche an Hühnern stimmten vollkommen mit den vorigen überein.

Vergiftung mit CO hat bei Tieren, wie bekannt, den Übergang von Zucker in den Harn zur Folge, während der Harn immer frei von Zucker ist, wenn man das Tier vor der Vergiftung durch Hunger glykogenfrei macht. Über die Art u. Weise, wie sich Glykose im Organismus bei CO-Vergiftung bildet, sind die Anschauungen verschieden. ZUNTZ hat die Vermutung ausgesprochen, daſs die Glykosurie bei CO-Vergiftung nicht durch CO selbst, sondern durch den dadurch erfolgten O-Mangel bedingt werde. Die Verss. des Vfs. zeigen in der That die gute Übereinstimmung der Wirkung der CO-Vergiftung mit dem einfachen Mangel an O in der respirierten Luft. Man kann hiernach nicht bestreiten, daſs das Auftreten von abnormen Bestandteilen im Harn bei CO-Vergiftung auf die Einw. des dabei stattfindenden O-Mangels zurückzuführen ist, u. daſs die CO-Vergiftung nichts anderes ist, als allmähliche O-Entziehung aus dem Organismus. Es ist sehr bemerkenswert, daſs Glykosurie bei Hungertieren sowohl durch CO-Vergiftung als auch durch O-Mangel nicht hervorgerufen wird, während Milchsäure unter denselben Bedingungen konstant vorhanden ist.

Bei der allmählich fortschreitenden Lähmung der willkürlichen Muskeln, wie sie durch Vergiftung mit Curare hervorgerufen wird, leidet auch sehr bald die Respi-

ration, so dafs der Tod des Tieres bald eintritt, wenn nicht künstliche Respiration eingeleitet wird. CL. BERNARD ist es gelungen, durch die Vergiftung der Tiere künstlich Diabetes zu erzeugen, ob Milchsäure gleichzeitig im Harn auftritt, sollte festgestellt werden. Vf. fand bei Vergiftung mit Curare u. entsprechender künstlicher Respiration bei Hunden sehr mangelhafte Sekretion von Harn, im Blute dagegen Zucker u. Milchsäure. Bei Fröschen wurde Glykose u. Milchsäure gefunden. Dasselbe findet auch statt bei Strychninvergiftung von Fröschen. Da im epileptischen Anfalle die Respiration eine nicht geringe Störung erleidet, so war anzunehmen, dafs eine gewisse Einw. von O-Mangel, wenn auch vielleicht in geringem Grade, sich zeigen werde. Im Harn von Epileptikern wurde in drei Fällen, in denen der Harn, alsbald nach dem Anfalle gelassen, zur Unters. kam, Eiweifs u. Milchsäure, kein Zucker gefunden. (Z. **15**. 335—70. 24/3.) SACHSSE.

Analytische Chemie.

W. Feit u. **K. Kubierschky**, *Die Verwendung der Bromsäure in der quantitativen Analyse.* Die Beobachtung, dafs $HBrO_3$ die gebräuchlichen Oxydationsmittel wie $HClO_3$, CrO_3, $KMnO_4$, HNO_3, Br-Wasser u. H_2O_2 an Schnelligkeit in der Oxydationswirkung übertrifft und die Erfahrung KRATSCHMER's (ChZ. **9**. 1853), nach welcher sich $HBrO_3$ bei Ggw. von HCl, H_2SO_4, HNO_3 u. H_3PO_4 leicht jodometrisch bestimmen läfst, veranlafsten Vf., den quantitativen Verlauf der Reaktion von überschüssiger $HBrO_3$ auf S, Polysulfide, Säuren des S, N_2O_3, Oxalsäure etc. zu studieren. Die oxydierende Wirkung der $HBrO_3$ vollzieht sich nach der Gleichung:

$$2\,HBrO_3 = H_2O + Br_2 + O_5.$$

Die zu unters. Körper müssen frei von Cl u. J sein. Man verwendet $HBrO_3$ in Form von $KBrO_3$. — Zur *Darst. der $KBrO_3$-Lsg.* l. man 30 g des Salzes in 300 ccm h. W. u. setzt dann etwas mehr verd. H_2SO_4 hinzu, als dem KBr-Gehalt des Salzes entspricht, kocht das freigewordene Br weg und kühlt ab. Man wiederholt dieses Verfahren, bis auf erneuten Säurezusatz die Fl. farblos bleibt. Nach dem Erkalten füllt man zum Liter auf, pipettiert 20 ccm in einen 200 ccm-Kolben ab, füllt auf, mifst hiervon 20 ccm ab, versetzt dieselben mit KJ und H_2SO_4 und titriert das ausgeschiedene J, welches nach KRATSCHMER äquivalent dem O-Gehalte des $KBrO_3$ ist. Nun verd. man die $KBrO_3$-Lsg. so weit, dafs 1 ccm auf Zusatz von KJ u. Säure so viel J frei macht, als 10 ccm $^1/_{10}$ Thiosulfatlsg. entspricht. Diese Lösung enthält ca. 2% $HBrO_3$, und diese zers. sich beim Sd. nicht, da nach KÄMMERER erst eine 4,28%-ige $HBrO_3$-Lsg. beim Sd. zers. wird. Die Lsg. hält sich selbst am Lichte längere Zeit unverändert. — *Ausführung der Methode.* Man bringt ein gemessenes überschüssiges Quantum der $KBrO_3$-Lsg. mit überschüssiger H_2SO_4 in einen Kolben, fügt alsdann die zu unters. Lsg. hinzu, erhitzt die Fl. langsam zum Sd. und erhält sie darin ca. 5 Minuten, worauf alles freigewordene Br verjagt ist. Man kühlt ab, füllt bis zu 200 ccm auf und titriert einen aliquoten Teil nach Zusatz von KJ und H_2SO_4 mit $Na_2S_2O_3$. — Nach dieser Methode wurden bestimmt *H_2S, Schwefelalkalien, Alkalipolysulfide, H_2SO_3, $H_2S_2O_3$, HNO_2, FeO* u. *Oxalsäure.* H_2S, Schwefelalkalien u. Polysulfide werden für einen Moment unter S-Abscheidung zers., S l. sich jedoch schon in der Kälte wieder auf nach der Gleichung:

$$5S + 6HBrO_3 + 2H_2O = 5H_2SO_4 + Br_2.H_2SO_4$$

u. $H_2S_2O_3$ werden zu H_2SO_4 oxydiert. Da nun $H_2S_2O_3$ durch J nur zu Tetrathionsäure oxydiert wird, so kann man durch Kombination des J- und $KBrO_3$-Verfahren beide Säuren nebeneinander bestimmen. — HNO_2 wird weit leichter als nach dem Verfahren von FELDHAUS-LUNGE quantitativ in HNO_3 übergeführt; FeO in Fe_2O_3, Oxalsäure endlich in CO_2 u. H_2O nach der Gleichung:

$$5H_2C_2O_4 + 2HBrO_3 = 10CO_2 + 6H_2O + Br_2.$$

Die Verwendungsfähigkeit der $HBrO_3$ in der Maßsanalyse ist vermutlich noch eine weit größere, auch in der Gewichtsanalyse, zur Aufschließung S-haltiger Erze, und als Oxydationsmittel in der organischen Synthese dürfte $HBrO_3$ gute Dienste leisten. — Beleganalysen sehr befriedigend. (ChZ. **15**. 351—52.) HEFELMANN.

Dannbacher, *Über einen neuen Verschlufs für Büretten.* Der Vorteil der neuen Vorrichtung (Fig. 45) soll darin liegen, daſs sie keine Metallbestandteile besitzt u. das Ausflieſsen bequem regulieren läſst, ohne daſs man genötigt ist, den Apparat immer in der Hand zu halten. Die Vorrichtung besteht aus zwei runden, durchlochten und mit einer Erhöhung am Rande versehenen (also ringförmigen) Holzplättchen, welche auf die mit dem Kautschukschlauch überzogenen Enden der Bürette und der Abfluſsspitze gesteckt werden. Beim Aufstecken der Holzplättchen giebt man dem Schlauch eine kleine Spannung, welche genügt, die Holzplättchen aneinander zu pressen, so daſs sie nach jeder Drehung in der zuletzt gegebenen Lage bleiben; um dieses noch besser zu erreichen, kann man die Holzplättchen auch an den Flächen, mit denen sie sich berühren, rauh machen. Durch entsprechende Drehung des unteren Holzplättchens wird der Schlauch zugedreht, also geschlossen, resp. aufgedreht, also geöffnet. In der Zeichnung sind die Holzplättchen als in der Mitte längs gespalten angedeutet. (Erfind. u. Erfahr.; PCH. **32**. 183.) ARENDT.

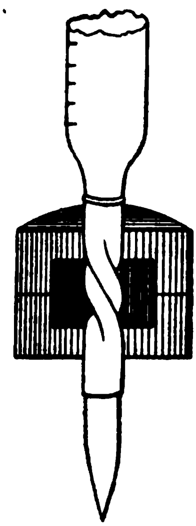


Fig. 45.

Hermann Warnecke, *Die Bettendorf'sche Arsenreaktion.* Dieselbe gründet sich auf die Reduktion der arsenigen Säure u. Arsensäure zu metallischem Arsen mittels Zinnchlorür in stark salzsaurer Fl. Die Pharm. Germ. III. bringt jetzt als BETTENDORF'sches Reagens eine höchst konzentrierte, mit Salzsäuregas gesättigte Zinchlorürlsg. in Form einer blaſsgelblichen, lichtbrechenden, stark rauchenden Fl. von mindestens D. 1,900, welche schon zu wiederholten Klagen Veranlassung gegeben hat. Die Darstellungsmethode der Solutio Stanni chlorati ist wenig befriedigend u. führt nur unter gewissen Bedingungen zu einem vorschriftsmäſsigen wirksamen Präparate. Es ist durchaus notwendig, beim Einleiten von trocknem HCl den Brei aus 5 Tln. Zinnchlorür u. 1 Tl. Salzsäure mit Eis oder einer Kältemischung gut zu kühlen, damit wenigstens so viel Gas absorbiert werden kann, daſs eine stark rauchende Fl. entsteht. Verluste an Salzsäure werden sich mit der Zeit kaum vermeiden lassen, namentlich im Sommer u. bei öfterem Gebrauche des Reagens, u. man erhält dann schlieſslich eine Fl., welche trotz ihres hohen Gehaltes an reduzierender Substanz aus Mangel an HCl ihre Reduktionskraft verloren hat. Die BETTENDORF'sche Rk. giebt nur bei Anwendung konz. Salzsäure brauchbare Resultate u. verlangt nur so viel Zinnchlorür, als zur Reduktion des etwa vorhandenen Arsens notwendig ist. Die blaſsgelbliche Färbung der offizinellen Zinnchlorürlsg. ist ein weiterer Nachteil für den Wert der BETTENDORF'schen Arsenprobe, weil dadurch die Färbungen, die man mit Arsen hervorrufen will, unsicher gemacht werden können. Aus allen Gründen ist es wünschenswert, daſs die Zus. der offizinellen Zinnchlorürlsg. eine andere werde, u. Vf. schlägt dafür ein anderes Reagens vor, nämlich eine Lsg. von 1 Tl. krystallisiertem Zinnchlorür in 2 Tln. stark rauchender, 38—40%ig. Salzsäure. Dieselbe ist

farblos, lichtbrechend u. raucht an der Luft stark. Auf 1 ccm oder 1 g der zu prüfenden Substanz wendet Vf. 5 ccm dieser Zinnchlorürlsg. an u. beschränkt die Beobachtungsdauer auf 15 Minuten, während welcher Zeit sich die Reduktion zu metallischem Arsen bestimmt vollzogen hat. Calciumphosphat u. Zinkoxyd l. sich in diesem Reagens sofort zu einer farblosen Fl. Die Lsg. des Wismutoxydes aus 1 g Wismutsubnitrat ist nur blaßgelblich u. die Mischung von 1 ccm Liq. Ferri sesquichlorati u. 5 ccm Zinnchlorürlsg. nur schwach grünlich gefärbt. In den meisten Fällen ist es sehr zweckmäßig, die zu prüfende Substanz mit der Zinnchlorürlsg. bis zum Kochen zu erhitzen, nur beim Bismuthum subnitricum u. Liq. Ferri sesquichlorati möchte Vf. eine Erwärmung mit der Zinnchlorürlsg. nicht empfehlen, da in der Hitze die Färbung beider Lsgg. bedeutend zunimmt, beim Abkühlen allerdings auf das ursprüngliche Maß wieder zurückgehend. Der Wirkungswert dieser farblosen Zinnchlorürlsg. steht demjenigen der MARSH'schen Arsenprobe völlig gleich. Nur eine ausgesprochen bräunliche Färbung ist auf Arsen bezüglich gelten zu lassen. (PZtg. **36**. 167—68. 14/3.) SACHSSE.

Anton Baumann, *Neue Methoden der quantitativen Analyse.* In Gemeinschaft mit LÜBCKE hat Vf. den Verlauf der Rk zwischen CrO_3 u. H_2O_2 näher studiert u. gefunden, daß sich diese Rk. vorteilhaft für eine gasvolumetrische Bestimmung der CrO_3 u. SO_3 verwerten läßt. Nach ASCHOFF (Jpr. 1887) wird durch H_2O_2 aus einer sauren Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ so viel O entbunden, daß auf 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ 8 Atome O treffen; nach BERTHELOT (**89**. I. 181. 276) dagegen verläuft diese Rk. in diesem Sinne nur dann, wenn man die CrO_3-Lsg. in H_2O_2-Lsg. einfließen läßt, während beim umgekehrten Verfahren nur 6 Atome O in Freiheit gesetzt werden sollen. Die Verss. Vfs. ergaben, daß, wenn man mit stark verd. Lsgg. bei Ggw. von überschüssiger H_2SO_4 arbeitet u. die auf einander reagierenden Stoffe sofort mischt, sich stets nach vorhergehender Bläuung der Fl. mit vollkommener Genauigkeit auf 1 Mol. CrO_3 4 Atome O, auf 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ 8 Atome entwickeln, gleichgiltig ob man die CrO_3-Lsg. in H_2O_2 einfließen läßt oder umgekehrt verfährt. Die Rk. führt zur Bildung von Cr_2O_7, welches dann gegen H_2O_2 ein ähnliches Verhalten zeigt wie Mn_2O_7, MnO_3 u. PbO_2. Nach Oxydation der CrO_3 vollzieht sich die Rk. weiter wie folgt:

$$Cr_2O_7 + 3H_2SO_4 + 4H_2O_2 = Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 8O,$$

d. h. 1 g CrO_3 liefert 0,6363 g oder 445,3 ccm O bei 0° u. 760 mm. 1 g $K_2Cr_2O_7$ entwickelt 0,4333 g oder 303,2 ccm O.

Zur Erlangung genauer Resultate schreibt Verf. folgende drei Bedingungen vor: 1. Gasmeßröhre u. Gasentwicklungsgefäß müssen unter W. stehen; 2. das Gasentwicklungsgefäß werde in W. von Zimmertemperatur eingesetzt u. 10—15 Minuten darin belassen vor u. nach dem Versuch; 3. man vermeide die Anwendung von Reduktionsinstrumenten aller Art. Als Instrument empfiehlt Vf. das P. WAGNER'sche Azotometer. LUNGE's Gasvolumeter (**90**. I. 745) verwirft Vf., weil es nicht erlaubt, die Voll. über W. abzulesen, durch die große Menge des zur Fällung nötigen Hg unhandlich wird u. keine Garantie bietet, daß die Temperatur im Reduktionsrohre stets genau dieselbe ist wie im Meßrohre; an Stelle der Reduktionsinstrumente verwendet Vf. zweckmäßig ausgearbeitete Spezialtabellen.

1. *Bestimmung von CrO_3.* Man bringt in das Entwicklungsgefäß des WAGNER'schen Azotometers die in 10—50 ccm W. gel. CrO_3-haltige Fl., giebt 10 ccm (1 : 5) verd. H_2SO_4 zu u. in die Glascylinderchen 5—10 ccm käufliche H_2O_2-Lsg. Man setzt nach Entfernung des Hahnes über dem Entwicklungsgefäß den Stopfen fest ein, stellt das W. in der U-Röhre des Meßapparates so, daß es in beiden Schenkeln gleich hoch, in der Meßröhre auf Null, steht u. gießt, nachdem das Entwicklungsgefäß 10 bis 15 Minuten in W. gestanden u. der Hahn wieder eingesetzt ist, das H_2O_2 über die CrO_3-Lsg. Die Fl. färbt sich hierbei schön blau. Man läßt nun W. aus dem

Meſsrohr abfließen, schüttelt kräftig um, hält den Hahn über dem Entwicklungsgefäſs dabei geschlossen u. öffnet ihn nur auf kurze Zeit, immer nach etwa $^1/_2$ Minute dauerndem Schütteln, bis die gröſste Menge O sich entwickelt hat. Um den letzten Rest, ca. 1 ccm, auszutreiben, schüttelt man 5—6 Minuten kräftig u. anhaltend, bis keine Volumvermehrung mehr eintritt. Das Entwicklungsgefäſs stellt man in das W. zurück u. liest nach Verlauf von 10—15 Minuten u. nach Gleichstellung der Wasserniveaus das entwickelte Volum ab. 1 ccm O = 2,246 mg CrO_3. — Anstatt H_2SO_4 kann auch verd. HCl verwendet werden; Ggw. von wenig HNO_3, Essigsäure oder Bernsteinsäure schadet nicht. — Auf nämliche Weise kann die *Titerstellung von $K_2Cr_2O_7$-Lsg.* ohne Wage geschehen.

2. *Bestimmung von Cr_2O_3.* Man oxydiert Cr_2O_3 mit alkal. H_2O_2-Lsg. zu CrO_3, zers. das überschüssige H_2O_2 durch Sd. der alkal. Fl. u. bestimmt nach Neutralisation mit H_2SO_4 die CrO_3 gasvolumetrisch. — *Chromeisenstein* schlieſst Vf. (0,3 g) mit der 20-fachen Menge gleicher Teile Na_2CO_3 u. BaO_2 nach KIMICUTT u. PATTERSON durch $^1/_2$stündiges Glühen auf, zers. mit H_2SO_4 u. verfährt wie oben.

3. *Bestimmung von CO_3.* Man bringt die SO_3-haltige Fl., welche nicht zu viel überschüssige HCl u. nur sehr geringe Mengen HNO_3 u. Nitrate enthalten darf, in ein 100 ccm-Meſskölbchen u. fällt mit einer Lsg. von $BaCrO_4$ in HCl in der Kälte aus. Man schüttelt um, läſst $^1/_2$ Stunde stehen, verd. auf 90 ccm mit W., neutralisiert mit NH_3 bis zur alkal. Rk., füllt zur Marke auf und filtriert nach dem Umschütteln durch ein trocknes, doppeltes Faltenfilter. Vom Filtrat behandelt man 25—60 ccm im Azotometer u. bestimmt CrO_3, wie oben angegeben. 1 ccm O von 0° u. 760 mm = 1,787 636 mg SO_4; 1 mg O = 1,2509 mg SO_3. — Das reinste $BaCrO_4$ des Handels enthält stets K_2CrO_4 oder $(NH_4)_2CrO_4$ u. ist deshalb mit sd. W. zu reinigen. — Den mitgeteilten, sehr genaue Resultate liefernden Methoden sollen weitere zur Bestimmung von Pb, Ba u. Bi auf gasvolumetrischem Wege folgen. (ZAng. 1891. 135—42. München. Agrik.-chem. Lab.) HEFELMANN.

H. Lübcke, *Eine Tabelle zur gasvolumetrischen Bestimmung der Schwefelsäure.* Es wird im Anschlusse an die Arbeit A. BAUMANN's (vergl. vorstehendes Referat) eine Tabelle mitgeteilt, welche die Berechnung des abgelesenen O-Volums auf SO_3 durch eine einzige Multiplikation ermöglicht; weitere Tabellen zur gasvolumetrischen Bestimmung von CrO_3 u. Cr_2O_3 werden in Aussicht gestellt. Die Tabelle enthält die Gewichte der 1 ccm O entsprechenden Menge SO_3 in mg für 700—770 mm Druck u. 10—25°. $\left(\text{Werte von } \frac{(b-w)1,787\,636}{700(1+0,00366\,t)}\right)$. (ZAng. 1891. 141—42. München. Agrik.-chem. Lab.) HEFELMANN.

Antoine Carpené, *Neue Methode zur Bestimmung des Alkohols in Weinen und anderen alkoholischen Flüssigkeiten.* Die Methode gründet sich auf die Unlöslichkeit von Essenzen u. Harzen in W. u. deren Löslichkeit in A. Alkoh. Lsgg. von Essenzen werden bekanntlich durch Zusatz einer gewissen Menge W. getrübt, ebenso durch wss. Lsgg. von A. Die Menge einer alkoh. Fl., welche nötig ist, um in einer bekannten alkoh. Essenzlsg. gerade Trübung hervorzurufen, ist proportional dem Alkoholgehalte u. der Temperatur der betreffenden Fl. — Salze, organische u. Mineralsäuren, neutralen Körper im Wein, Bier, Obstwein etc. üben auf die Bestimmung des A. keinen schädlichen Einfluſs aus, falls deren Menge nicht zu groſs ist. Da indes Dextrin, Gummi, Stärke, Proteïde in 76—96%ig. A. unl. sind, so bedient man sich eines 70—71%ig. A.; letzterer wird mit Terpentinöl aromatisiert. Die Versuchsfl. enthält in 100 Tln. 70%ig. A. 0,5 Tle. Terpentinöl bei 15° u. läſst sich in schwarzen oder braunen Flaschen lange unverändert aufbewahren. Man stellt dieselbe durch Lösen von 5 ccm Terpentinöl in 600 ccm 94,95%igem A. u. allmähliches Auffüllen auf 1 l dar. Zur Ausführung der Bestimmung läſst man aus einer Bürette mit Glas-

hahn tropfenweise die zu unters. Probe in 10 ccm der alkoh. Terpentinlsg. einfliefsen, bis gerade eine nicht mehr verschwindende Trübung auftritt. Man ermittelt alsdann die Temperatur u. berechnet aus dem verbrauchten Vol. der Probe nach einer vom Vf. berechneten für 0—16% A. u. 6—32° giltigen Tabelle den Alkoholgehalt der Probe. Rotweine entfärbt man thunlichst vorher mit Tierkohle. Die Resultate sollen mit den nach üblichen Methoden erhaltenen gut übereinstimmen. — RUBIDIO CARPENÉ hat obiges Verfahren etwas abgeändert, indem er die Temperatur bestimmt, bei welcher die durch eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter der Probefl. getrübte alkoh. Terpentinlsg. wieder klar wird. Eine Mischung von 10 ccm der Terpentinlsg. u. 5 ccm reines W. wird bei 63,4° wieder klar. Diese Temperatur erniedrigt sich bei Ggw. von je 1% A. um je 1,325°. Man giebt nach diesem Verfahren einfach 5 ccm der zu unters. Fl. in 10 ccm der Terpentinlsg. u. erhitzt das Gemisch in einem gröfseren Reagenszohre, bis gerade Klärung eintritt; man mifst in diesem Momente die Temperatur mit einem in $^1/_5$° geteilten Thermometer, zieht die abgelesene Temperatur von 63,4 ab, dividiert die Differenz mit 1,325 u. erfährt dann direkt den Alkoholgehalt. — Bei Fll. mit über 24% A. ist zu verdünnen, bei zuckerhaltigen Fll. macht man gleichzeitig einen blinden Versuch mit der entgeisteten Fl., da Zucker die Klärungstemperatur der Terpentinlösung ebenso wie A. erniedrigt. (Msc. [4.] **5**. 283—85.)
HEFELMANN.

L. Chevron u. S. Droixhe, *Eigenschaften der polarisierenden Substanz aus dem mit Alkohol erschöpften Rübenmark.* Nachdem die Pülpe mit A. erschöpft war, bis die alkoh. Lsg. nicht mehr polarisierte, wurde sie mit warmem W. ausgezogen und die Lsg. mit A. gefällt. Der Nd. besteht aus Pectin, das unter Einw. von Basen ein Pectat bildet, aus welchem die Pectinsäure abgeschieden werden kann. Die Pectinsäure ist ll. in der Kälte in einigen Tropfen Kali oder Natron u. kann aus dieser Verb. durch HCl in gelatinöser Form niedergeschlagen werden. Sie l. sich sofort in der Kälte in Ammoniak, diese Lsg. giebt mit HCl durchscheinende Gallerte, mit Barytwasser, Chlorbarium u. mit Kalkwasser gelatinöse Salze. Sie l. sich ferner leicht in der Kälte in oxalsaurem u. zitronensaurem Ammoniak, woraus sie durch HCl oder A. wieder gefällt wird. Das Sättigungsvermögen für Baryt u. Blei ist bei der Pectinsäure aus Rüben dasselbe wie bei der Pectinsäure aus Karotten. Da die Pectinsäure nur in warmem W. l. ist, so kann sie nicht in dem durch Pressen erhaltenen Rübensafte enthalten sein. Aufserdem würde das Pectin, falls solches in dem Zuckersafte enthalten wäre, von dem zur Polarisation absolut notwendigen Bleiessig gefällt werden. Wenn man mit Saft arbeitet, der durch Pressen gewonnen ist, so erhält man nicht wegen des Pectins zu hohe Resultate, sondern weil der konzentriertere Saft zuerst abfliefst u. der zuckerärmere in der Pülpe verbleibt. WOHL u. VAN NIESSEN behaupten, dafs die gelatinöse Substanz im Rübenmarke eine Mischung von Arabin u. Galaktan sei, was aber nicht anzunehmen ist, weil man mit beiden keine Pectinsäure darstellen kann. Die Ausbeute an Pectinsäure ist mit Rübenpectin dieselbe wie mit Karottenpectin. Vff. haben die Polarisationen von Pectinen verschiedenen Ursprunges, Pectinsäuren u. Parapectinsäuren (durch sd. W. umgewandelte Pectinsäure) zusammengestellt u. haben im Mittel mit dem LAURENT'schen und SCHMIDT-HAENSCH'schen Instrumente folgende Zahlen erhalten: I aus Rüben, II Karotten, III Birnen, IV getrockneten Äpfeln, V weifsen Johannisbeeren:

	I	II	III	IV	V
Pectin	3,75	3,73	3,54	3	3,40
Pectinsäure . .	3,88	3,95	3,82	3,32	3,40
Parapectinsäure .	3,92	3,80	3,63	3,70	3,40.

Aus dem Vorstehenden kann man auf die Identität aller Pectinprodd. schliefsen. (Bull. de l'Acad. royale de Belgique [3.] **19**. 207—18; NZRb. **26**. 128—29. 18/3.)
SACHSSE.

Ch. Blarez, *Einfluſs der Extraktivstoffe auf den wahren Alkoholgehalt der Spirituosen.* Die Spirituosen enthalten immer eine gewisse Menge von Extraktivstoffen, deren Menge 2—3 g pro Liter im allgemeinen nicht überschreitet u. die daher auf den wahren Alkoholgehalt von keinem wahrnehmbaren Einflusse ist. Anders verhält sich die Sache, wenn man direkt der alkoh. Fl. Zucker oder Glycerin zusetzt. Man muſs dann eine Destillation vornehmen, wenn man den wahren Alkoholgehalt erfahren will. Diese Destillation ist leicht auszuführen, wenn es sich um Fll. handelt, welche weniger als 50° wiegen, wird aber schwierig, wenn man Spirituosen von hohem Gehalte vor sich hat. Das Verfahren, den Alkoholgehalt durch vorausgehende Verdünnung zu vermindern, führt häufig zu Fehlern, welche man dann multipliziert. Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist es nun, ein Verfahren anzugeben, durch welches man die Resultate des Destillationsverfahrens verifizieren oder dieses ganz ersetzen kann. Da nämlich der scheinbare Alkoholgehalt, der wahre Alkoholgehalt u. der Gehalt an Extraktivstoffen untereinander in Beziehung stehen, so läſst sich eine Gleichung aufstellen, aus welcher man den wahren Gehalt berechnen kann, wenn der scheinbare Gehalt u. der Gehalt an Extraktivstoffen bekannt ist. (Cr. **112**. 585—88. [16/3.*].) SACHSSE.

H. Lalo, *Apparat zur Bestimmung der Zuckerverluste beim Verdampfen und Verkochen.* Beim Einkochen der Zuckersäfte im Vakuumapparate treten Verluste ein, die verursacht sein können von einer teilweisen Veränderung des Zuckers in der Wärme oder von Unvollkommenheiten der Verdampf- und Kochapparate. Der Vf. schlägt vor, durch Unterss. im Fabriklaboratorium die Ursachen der Verluste aufzuklären, u. empfiehlt dafür den Apparat (Fig. 46). Durch das Rohr *d* steht derselbe mit einer Luftpumpe in Verb. Der in *D* abgemessene Saft wird mittels des Rohres *a* nach *A* gesaugt und dort durch eine freie Flamme erhitzt. Das durch Verspritzen übergehende sammelt sich in *B* und flieſst nach *A* zurück, der Dampf kondensiert sich in *C*, das in k. W. steht. Der Stab *h* dient als Probenehmer. In der möglichst langen Röhre *d* verdichtet sich der Rest des Dampfes, die sich bildenden Tropfen sammeln sich in *f* u. werden von dort durch zeitweiliges Lüften von *r* nach *C* zurückgebracht. (Bull. assoc. chim. **8**. Nr. 7; ZRüb. 184—86.) BODLÄNDER.

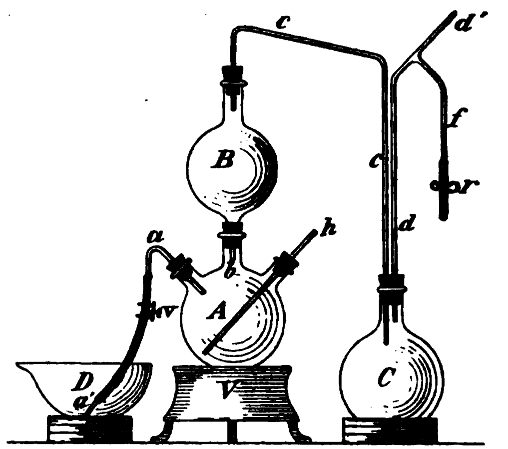


Fig. 46.

G. de Chalmot u. **B. Tollens,** *Über die quantitative Bestimmung von Pentaglykosen in Vegetabilien.* Die (**90**. II. 172) angegebene Methode wird etwas verändert. Das Furfurol wird nicht mehr titriert, sondern als Hydrazon gewogen; da ein Teil in Lsg. bleibt, muſs eine Korrektion angebracht werden. Sie beträgt 0,0252 g Furfurol, doch ist nicht mitgeteilt, für welche Menge. (B. **24**. 694—95. 23/3. [7/3.].) WAGNER.

Th. Salzer, *Zur Prüfung des Paraffins.* In einem Ballon flüssigen, aus einer Fabrik bezogenen Paraffins, das die Proben des Arzneibuches aushielt, fanden sich

mehrere kg konz. H_2SO_4 vor. Mit diesem Paraffin bereitete gelbe HgO-Salbe war aufserordentlich lichtempfindlich. Das Paraffin erteilte befeuchtetem blauen Lackmuspapiere sehr deutlich saure Rk., dem damit gekochten A. jedoch nicht; es scheint demnach eine in A. unl. Säure (Sulfo- ?) oder ein Säureanhydrid zu enthalten, und zwar in sehr fein zerteiltem Zustande, da vollkommen klares Paraffin frei davon ist. Auf SO_3 berechnet, entsprach der Säuregehalt ca. 0,25 g im kg. Die Menge scheint genügend, um bei Augensalben u. auf wunden Stellen sich in unangenehmer Weise fühlbar zu machen, u. Vf. fordert deshalb, die Prüfung von Paraffin u. Paraffinsalben auf freie Säure wie folgt, zu ergänzen. Bei flüssigem Paraffin genügt längeres Eintauchen eines Streifens blauen Lackmuspapieres in die vorher gut umgeschüttelte Fl.; bei Paraffinsalbe schm. man mindestens 20 g, schüttelt mit 10 ccm h. W. und prüft die Rk. des abgegossenen W. (PCH. **32**. 148—49.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

T. Graham Young u. Watson Smith, *Der Cyanidprozefs zur Extraktion des Goldes aus geringhaltigen Golderzen.* Durch Behandlung eines quarz- u. pyrithaltigen Erzes mit 0,95 Unzen (Troygewicht) Gold u. 37,5 Unzen Silber in der Tonne Erz nach dem Mac-Arthurprozefs (**90**. I. 885) mit Lsgg. von technischem 70%igen Cyankali prüften die Vff. die Wirksamkeit des Prozesses. Die 0,8%ige Cyankalilsg. wurde mit dem Erz in einer Buttermaschine geschüttelt; es zeigte sich, dafs das Gold schnell, das Silber langsamer ausgezogen wird. In drei aufeinander folgenden Verss. wurde das Erz erst 6 Stunden, dann 4 Stunden u. dann wieder 4 Stunden mit frischen Lsgg. geschüttelt, dazwischen mehrere Stunden stehen gelassen u. filtriert; es wurden erhalten in:

	Versuch I	Versuch II	Versuch III	Summe
Gold . . .	0,51	0,23	007	0,81 Unze p. Tonne
Silber . . .	5,81	7,78	8,15	21,74 „ „

oder 85,26% des vorhandenen Goldes u. 57,98% des Silbers. Die Gewinnung der Metalle aus der Cyankalilsg. geschah mittels des von den Erfindern vorgeschlagenen schwammigen, fadenförmigen Zinks; durch das Auswaschen u. Schütteln konnten in einem in gröfserem Mafsstabe durchgeführten Versuche 0,560 Unzen Gold u. 21,42 Silber erhalten werden, während 0,038 Unzen Gold u. 0,34 Unzen Silber beim Zink zurückblieben. Da das Zink immer von neuem zur Reduktion der Metalle aus der Lsg. angewandt werden kann, so scheint es, dafs durch das Ausfällen u. Ausschütteln des Nds. kein Verlust an Edelmetallen entsteht. — Ähnliche Versuche hat auch BERTRAM BLOUNT angestellt u. gefunden, dafs die Dauer des Schüttelns der Lsg. mit dem Erze von grofsem Einflufs ist, dafs eine 2,5%ige CNK-Lsg. nicht wirksamer ist als eine 1%ige, dafs eine Ausbeute von 90—95% des Goldes nicht erwartet werden darf (die Laboratoriumsversuche hatten nur etwa 50% Ausbeute ergeben) u. dafs das Verfahren mit einem guten Chlorextraktionsverfahren auf eine Stufe zu stellen, aber weit einfacher sei. Von Wichtigkeit für die Zukunft des Verfahrens sei es, dafs das Cyankali gut ausgenutzt werde, oder dafs eine Methode zur billigeren Darst. desselben erfunden werde. — In der Diskussion wurde als Hauptvorteil des Verfahrens bezeichnet, dafs ein vorgängiges Rösten des Pyrits dabei nicht nötig sei; die technisch erreichte Ausbeute des Verfahrens in Südafrika beträgt über 80% u. stieg in einem Falle auf 98,25%. (JSI. **10**. 93—98; London Section. [19/1.*].) BODL.

H. Eckenroth, *Über den Essigsäuregehalt des Bieres.* Besonders stark vergorene Biere oder solche, welche auf dem Transporte gelitten haben, zeigen einen sogenannten Stich, welcher von Essigsäurebildung herrührt. Nach den Beschlüssen der VBayr. 1887 ist ein Bier zu beanstanden, wenn die Menge der in 100 ccm ent-

haltenen Essigsäure mehr als 1 ccm $^1/_{10}$ Normalnatron zur Neutralisation erfordert. 18 vom Vf. unters. Biere verschiedener Provenienz ergaben sämtlich einen höheren Essigsäuregehalt, und zwar im Durchschnitt von 0,021 g in 100 ccm entsp. 0,34 ccm Normalalkali. Vf. hält daher obige Maximalzahl der VBayr. 1887 für einen Druckfehler, der leider in viele Lehrbücher übergegangen ist. Die schweiz. analyt. Chemiker geben die Grenzzahl für Essigsäure mit 1 ccm Normallauge oder 0,06 g Essigsäure in 100 ccm Bier an, welche Vf. für zu hoch hält. Als Maximum für 100 ccm Bier möchte Vf. 0,03 g Essigsäure, entspr. 0,5 ccm Normallauge, festsetzen. (PZtg. **36.** 153—54. Ludwigshafen a. Rh.) HEFELMANN.

W. Gronow, *Wasserbinden.* Im Jahre 1884 hat REIM eine Arbeit über Beziehungen zwischen Proportionalitäts- u. Zweifiltratsmethode veröffentlicht, wobei festgestellt wurde, daſs die Treber des Malzes beim Vermaischen W. binden. Später hat dann SCHULTZE über das Wasserbinden der Malztrockensubstanz beim Lagern, Einteigen u. Maischen gearbeitet, u. DELBRÜCK auf die Erscheinung hingewiesen, daſs die Würze, welche den aus Brennereimaischen durch Abpressen gewonnenen Trebern anhaftet, eine geringere Konzentration zeigt als die, aus welcher die Treber abgeschieden waren. Nach dem Vf. handelt es sich bei den von den genannten Beobachtern gemachten Erfahrungen um Erscheinungen der Quellung oder Imbibition. Vf. hat nun einige auf Quellungsvorgänge bezügliche Verss. angestellt, welche im wesentlichen ergaben: 1. Trockene Stärke, mit Rohrzuckerlsg. zusammengebracht, konzentriert diese, bindet also, wie auch bereits bekannt, W. 2. Die Stärke bindet um so weniger W., je konzentrierter die Zuckerlsg. ist, denn 100 g Stärke, mit fast 10%ig. Zuckerlsg. zusammengebracht, nahmen 31,55 g W. auf, aus 20%ig. Zuckerlsg. nur noch 30,2 g W. und aus 30%ig. nur noch 27,5 g W. (WBr. **8.** 283—85. 13/3.) SACHSSE.

W. Kaspar, *Zusammensetzung der böhmischen Biere.* Die Unters. soll hauptsächlich feststellen, worin der Unterschied zwischen dem böhmischen u. dem sogen. bayrischen Biere besteht. Das sogen. schwarze Bier, welches neuerdings in Böhmen in Aufnahme gekommen ist, ist ein gewöhnliches 11—12%iges Bier, welches mit Karamel schwarz gefärbt wird, jedoch mit dem bayrischen Biere nichts als die Farbe gemein hat. Bisher war man der Ansicht, daſs der Unterschied zwischen böhmischem u. bayrischem Biere hauptsächlich darin bestehe, daſs das letztere mehr Nichtzucker als Zucker enthalte, daſs es deshalb weniger vergoren u. daſs es stärker sei. Letzteres ist sicher der Fall, anders verhält es sich mit der Ansicht über das Verhältnis von Nichtzucker zu Zucker. Vf. stellte fest, daſs Biere vom bayrischen Schlage weit langsamer gären, u. daſs die Klärung derselben weit später erfolgt, als bei den gewöhnlichen böhmischen Bieren. Das bayrische Bier bedarf infolge dessen einer längeren Lagerzeit, jedoch findet man häufig, daſs der Vergärungsgrad des fertigen bayrischen Bieres von dem der böhmischen sich nur unwesentlich unterscheidet. In der folgenden Tabelle bedeutet: 1. u. 2. Kulmbacher schwarzes Exportbier, 3. Aicher Exportbier, 4. DREHER's Märzenbier. 5. Smichower Granatbier, 6. Pracer Granatbier, 7. „Schwarzes" Bier, 8. Bayrisch Bier, 9.—12. schwarzes Lagerbier, 13. Pilsener Schankbier, 14. Wittingauer weiſses Lagerbier, 15. Pracer Schankbier, 16. Schwechater weiſses Lagerbier, 17. Weiſses Lagerbier, 18. Weiſses gewöhnliches Bier, 19. u. 20. schwarzes bayrisches Bier. (S. Tabelle S. 767.)

Aus den Untersuchungsresultaten war es dem Vf. nicht möglich, konstante charakteristische Unterschiede herzuleiten, doch will derselbe aus dem Milchsäuregehalte der Biere Schlüsse ziehen können auf den Typus der Biere; hauptsächlich die Milchsäure u. ihr Verhältnis zum ursprünglichen Extrakte dokumentiert den Typus des sogen. bayrischen Bieres. Wie sich aus der Tabelle ergiebt, ist der Gehalt der verschiedenen Biere an Milchsäure ein sehr schwankender, nach dem Vf.

Laufende Nummer	Scheinbarer Extrakt	Wirklicher Extrakt	Stammwürze	Scheinbarer Vergärungsgrad	Wirklicher Vergärungsgrad	Alkohol	Zucker	Milchsäure	Essigsäure	Viskosität	Zucker im Extrakt	Auf 1 Tl. Zucker kommt Milchsäure	Auf 100 Tle. Extr. entfällt Milchsäure
	%	%	%			%	%	%	%		%		
1.	6,99	8,73	16,31	57,16	46,47	3,90	3,10	0,137	0,020	1,94	35,6	0,54	0,81
2.	5,74	7,80	16,56	65,35	52,87	4,62	2,20	0,142	0,028	1,69	28,0	0,51	0,84
3.	4,11	6,39	16,39	74,38	60,18	5,10	1,54	0,127	0,030	1,69	23,8	0,43	0,73
4.	4,15	5,88	13,32	68,85	55,83	3,86	1,76	0,092	0,024	1,59	29,3	0,45	0,67
5.	5,30	6,80	13,33	60,25	48,97	3,35	1,49	0,121	0,028	1,57	21,7	0,67	0,90
6.	4,79	6,39	13,29	63,99	51,91	3,58	1,90	0,092	0,008	1,59	30,1	0,51	0,67
7.	4,78	6,34	13,14	63,68	51,73	3,49	1,56	0,173	0,018	1,55	24,7	0,58	1,29
8.	4,51	6,44	13,43	64.20	52,07	3,63	1,62	0,097	0.007	1,59	25,1	0,56	0,67
9.	5,33	6,93	13,66	61,38	49,81	3,57	2,62	0,155	0,019	1,69	37,9	0,45	1,09
10.	3,61	5,20	12,13	70,27	57,13	3,25	1,02	0,096	0,021	1,61	19.6	0,52	0,74
11.	3,45	5,21	12,77	72,99	59,20	3,92	1,17	0,154	0,004	1,53	22,3	0,46	1,17
12.	4,03	5,65	12,62	68,11	55,24	3,62	1,54	0,211	0,008	1,67	27,3	0,48	1,66
13.	3,63	5,03	11,17	67,57	54,93	2,87	1,15	0,092	0,019	1,47	23,0	0,54	0,80
14.	3,19	4,86	12,08	73,61	59,74	3,72	1,34	0,099	0,018	1,50	27,7	0,41	0,74
15.	3,13	4,55	10,50	70,23	56,66	3,16	1,13	0,131	0,015	1,42	24,8	0,47	1,23
16.	3,11	5,06	13,41	76,80	62,29	4,34	1,27	0,076	0,019	1,55	—	—	—
17.	4,05	5,48	11,59	65,04	52,70	3,17	1,20	0,140	0,027	1,45	—	—	—
18.	2,48	3,98	10,49	76,43	62,12	3,33	1,54	0,137	0,020	1,36	—	—	—
19.	4,20	5,78	12,59	66,62	64,07	3 52	1,82	0,133	0,006	1,62	—	—	—
20.	3,18	4,93	12,53	74,66	60,70	3,89	1,09	0,208	0,014	1,46	—	—	—

deshalb, weil Würzen aus hoch abgedarrten Malzen unter sonst gleichen Umständen stets weniger Milchsäure aufweisen, als solche aus niedriger abgedarrten Malzen. Solche Biere besitzen einen weit feineren u. milderen Geschmack. Vf. definiert ein Bier als nach bayrischer Art gebraut, wenn es aus hoch abgedarrtem Malze, aus vorzüglicher Würze hervorgegangen u. mit Farbmalz, nicht mit Kouleur gefärbt sei. (WBr. 8. 286—88. 13/3.) **SACHSSE.**

Patente.

Chemische Fabrik Bettenhausen, Marquardt & Schulz, Bettenhausen bei Cassel. *Darstellung von alkylsulfosauren Salzen.* Die Darst. der alkylsulfosauren Salze geschieht durch Einw. der Sulfite der Alkalien, Erdalkalien oder Schwermetalle auf die entsprechenden alkylschwefelsauren Salze; so werden zur Darst. von methylsulfosaurem Natrium 200 Tle. methylschwefelsaures Natrium mit 300 Tln. Natriumsulfit und 450 Tln. W. während 5 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt und alsdann erkalten gelassen, wobei sich der größte Teil des gebildeten Glaubersalzes ausscheidet; die hiervon getrennte Lauge wird zur Trockne gedampft u. durch Extraktion mit A. das methylsulfosaure Natrium gewonnen:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\Na\end{matrix}\right\}SO_4 + Na_2SO_3 = \left.\begin{matrix}CH_3\\Na\end{matrix}\right\}SO_3 + Na_2SO_4.$$

Die alkylsulfosauren Salze sollen in der Pharmazie Verwendung finden. (Pbl. **12.** 76. DRP. 55007. 11/3. 90.)

A. Einhorn, Aachen. *Darstellung von p-Methoxydioxydihydrochinolin und der als Ausgangsprodukt hierzu dienenden o-Nitro-m-methoxyphenylmilchsäure.* Die zur

Darst. des p-Methoxydioxydihydrochinolins dienende o-Nitro-m-methoxyphenylmilchsäure kann auf drei verschiedene Arten erhalten werden:

1. aus der o-Nitro-m-chlorzimmtsäure durch Anlagern von Halogenwasserstoffsäure u. Überführen des Additionsproduktes mit Ammoniak in das o-Nitro-m-chlorphenyllaktamid, aus welchem sich zweckmäſsig durch Einw. von Mineralsäuren die o-Nitro-m-chlorphenylmilchsäure gewinnen läſst, welche bei der Einw. von Kaliummethylat, z. B. in alkoh. Lsg., in die o-Nitro-m-methoxyphenylmilchsäure übergeht;
2. durch Oxydation des Kondensationsproduktes von o-Nitro-m-chlorbenzaldehyd u. Acetaldehyd, des o-Nitro-m-chlorphenylmilchsäurealdehydes, zur o-Nitro-m-chlorphenylmilchsäure, die sich, wie unter 1. angegeben, in die o-Nitro-m-methoxyphenylmilchsäure überführen läſst;
3. aus der o-Nitro-m-chlorzimmtsäure durch Überführen mit Kaliummethylat in die o-Nitro-m-methoxyzimmtsäure. Das durch Einw. von Halogenwasserstoff aus letzterer gebildete Additionsprodukt liefert bei der Einw. von Ammoniak das o-Nitro-m-methoxyphenyllaktamid, welches sich z. B. mit Mineralsäuren leicht in die o-Nitro-m-methoxyphenylmilchsäure überführen läſst.

Durch Reduktion der o-Nitro-m-methoxyphenylmilchsäure entsteht das p-Methoxydioxydihydrochinolin, welches als Antipyreticum, besonders bei Malariafieber von besserer Wirkung als das als solches bisher bekannte Oxydihydrocarbostyril sein soll. (Pbl. **12**. DRP. 55 119. 20/5. 90.)

P. Beuster, Görlitz. *Reinigung u. Desinfektion von Wässern mittels Magnesia und Schwefeleisen.* In den zu reinigenden Wässern wird durch Zusatz von Eisenchlorür, Schwefelnatrium und Magnesia ein äuſserst fein verteilter Niederschlag von hydratischem Schwefeleisen und Eisenhydroxydul erzeugt. Beide entziehen dem W. Sauerstoff behufs Oxydation; hierdurch soll aus der Luft Sauerstoff durch Wasserschichten gesaugt werden, infolge dessen die darin gelösten organischen Stoffe oxydiert werden. (Pb. **12**. 77 DRP. 55 149. 6/7. 90.)

C. Liesenberg und **F. Staudinger**, *Reinigung von Flüssigkeiten.* Die zu reinigenden Wässer werden mit einer Phosphorsäurelsg. versetzt, welche durch Auflösen von Phosphaten in schwefliger Säure erhalten wurde. Durch den natürlichen Gehalt der zu reinigenden Wässer an alk. Erden, Erden und Metalloxyden, deren Menge behufs stärkerer Wirkung noch künstlich vermehrt werden kann, werden voluminöse, leicht filtrierbare Ndd. von dreibasischem Phosphat und Monosulfit erzeugt, welche Farbstoffe und andere organische Stoffe gleichzeitig niederreiſsen. (Pbl. **12**. DRP. 55 281. 24/12. 90.)

Borax Company, Limited, London. *Entfernung des Gipses aus dem zur Boraxfabrikation dienenden Calciumborat.* Bei der Verarbeitung des natürlichen Calciumborates auf Borax mittels Sodalsg. in der Wärme bildet der dem Calciumborat beigemischte Gips Natrtumsulfat, welches die Laugen verunreinigt und dieselben bald unbrauchbar macht. Zur Entfernung dieses Gipses werden die betreffenden Borate mit einer dem Gipsgehalte derselben entsprechenden starken Sodalsg. in der Kälte behandelt. Das gebildete Natriumsulfat wird entfernt und nun erst das gereinigte Calciumborat mit der zur Umsetzung desselben erforderlichen Menge Sodalsg. in der Wärme behandelt. (Pbl. **12**. 76. DRP. 55 112. 23/2. 90.)

Notizen.

D. Wilson jun. u. **P. R. Harper**, *Zusammensetzung und Verdaulichkeit von grünem Futter und Ensilagefutter mit Bemerkungen über künstliche Verdauung als analytische Methode.* (JSI. **10**. 115—19.)

N. J. Fjord, *Fütterungsversuche mit Schweinen (1889—90).* (Tidsskrift for Landökonomi, 5. R., **9**. 489—547; Bied. **20**. 87—97.)

N. J. Fjord, *Fütterungsversuche mit Milchkühen (drittes Jahr).* (20. Bericht aus den landwirtschaftl. Versuchslaboratorium zu Kopenhagen 1890. 1—166 (dänisch); Bied. **20**. 97—106).

Schluſs der Redaktion: den 7. April 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band I. No. 18. 29. April.

Apparate.

C. Scheibler, *Über die Bestimmung des spezifischen Gewichts zähflüssiger Substanzen.* Die Mitteilung von Brühl **91**. I. 394 veranlafst den Vf., an seinen App. (ZRüb. 1878. 479) zu erinnern. Dieser besteht aus einer Pipette, welche nach beiden Seiten durch Glashähne abzuschliefsen ist u. an beiden Glashähnen aufgeschliffene, zum Füllen dienende Verlängerungsröhren trägt. Die Benutzung ergiebt sich von selbst. (B. **24**. 357—58. 23/2. [9/2.].) Wagner.

M. Kretzschmar, *Laboratoriumspraxis.* Vf. empfiehlt die Anwendung *thönerner Luftbäder* u. auch Wasserbäder, deren Temperatur sich leicht konstant halten läfst. Er beschreibt ferner eine *Spritzflasche* für h. Fll. Man durchbohrt den Hals der Flasche u. legt über die Öffnung ein aus einer Kautschukplatte geschnittenes Ventil weg, das man mit dem Finger schliefsen kann. Will man den Flüssigkeitsstrahl unterbrechen, so lüftet man den Finger u. läfst den Dampf durch die Öffnung entweichen. Zur *Ammonbestimmung* benutzt Vf., wie er weiter mitteilt, die Methode des Verjagens des Ammoniaks mit titrierter Kalilauge u. beschreibt sein Verfahren dabei. Die *Arsenbestimmung* in der Rohsalzsäure hat öfters zu Differenzen Anlafs gegeben. Nach dem früher angewandten Verfahren wurden entweder 20 g der Säure mit SO_2 reduziert, nach dem Austreiben derselben mit Soda neutralisiert, mit Natriumdicarbonat versetzt u. mit Jod titriert, oder es wurde das mit H_2S ausgefällte Schwefelarsen nach dem Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff getrocknet u. gewogen. Beide Methoden sind nicht einwurfsfrei. Bei Anwendung der letzteren verfährt man besser folgendermafsen. Man neutralisiert die stark verd. Lsg. annähernd mit Soda, versetzt mit etwas Ammoniak, giebt gelbes Schwefelammonium zu, übersättigt mit reiner HCl u. leitet unter Erwärmung im Wasserbade 2 Stunden lang einen starken Strom H_2S ein, nach welcher Zeit die Fällung beendigt ist. Das Schwefelarsen wird mit Kalilauge u. Chlor, besser Brom, gelöst u. als Magnesiumpyroarseniat gewogen. (ChZ. **15**. 299—300. 4/3.) Sachsse.

A. Gawalowski, *Neuer Verschlufs für Reagenziengefäfse.* Der Flaschenhals ist mit einem ausgebreiteten Rande versehen, damit man auch kleine Mengen des Reagens abtropfen kann; der Stöpsel u. der Flaschenhals sind an den Berührungsflächen poliert, so dafs ein Festsetzen der Stöpsel nicht leicht vorkommen kann. Zum Schutze des Flaschenhalses gegen Auffallen von Staub ist der Stöpsel glockenförmig gestaltet, so dafs das Überdecken einer Glasglocke überflüssig wird. Aufserdem ist der Stöpsel, nach unten spitz auslaufend, verlängert und eine in der Zeichnung (Fig. 47 S. 770) weifs gelassene, etwa 0,2 ccm fassende Höhlung eingeschliffen oder bei der Herstellung eingeprefst, wodurch die tropfenweise Herausnahme des Reagens ermöglicht ist, so dafs man eines Glasstabes nicht bedarf. (Rundschau 1890. 1131; PCH. **32**. 182.) Arendt.

G. I. Mürrle, Apparatefabrik in Pforzheim, *Wasserbad mit konstantem Niveau.* Die Einrichtung desselben ist aus Fig. 48 ersichtlich. Solange noch Wasser in der Glasflasche ist, bleibt der Wasserspiegel im kupfernen Wasserbade stets auf gleicher Höhe, u. reicht der Inhalt der beigegebenen 800 g-Flasche für 5 Stunden aus.

Je nach Bedürfnis kann man eine gröfsere Flasche aufsetzen, um W. bis zu 10 Stunden beizugeben. Es ist für anhaltenden Gebrauch stark gebaut, einfach, von keiner Wasserleitung abhängig u. daher überall anwendbar. Der Uwstand, dafs alles durch ein Gestell zu einem Ganzen vereinigt ist, macht den Apparat stabil u. handlich. (PZtg. **36**. 178.) Arendt.



Fig. 47.

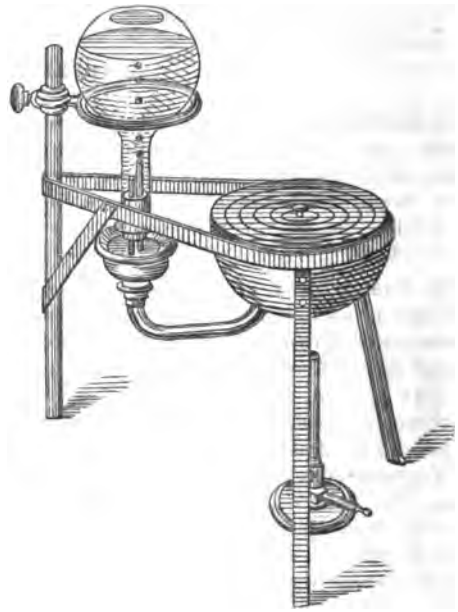


Fig. 48.

Klas Sondén, *Liquoskop, Instrument zum optischen Vergleiche durchsichtiger Flüssigkeiten.* An Stelle der kostspieligen Refraktometer, die bisher im Gebrauche waren, schlägt Verf. ein einfaches Instrument vor, bei welchem das Messen der Refraktion durch unmittelbaren Vergleich der unter gleichen Verhältnissen eintretenden Ablenkungen des Lichtstrahles beim Hindurchgehen durch verschiedene Fll. ersetzt ist, wodurch einerseits der Gebrauch des Instrumentes sehr vereinfacht, andererseits auch der Einflufs der Temperatur ganz kompensiert wird. Der Hauptteil des Instrumentes (Fig. 49 und 50) ist ein aus zwei gleichen prismatischen, oben offenen Zellen, *A* u. *B*, zusammengesetztes Hohlprisma, dessen brechender Winkel von durchsichtigen Wänden begrenzt ist. Um den Inhalt der beiden Zellen auf gleicher Temperatur zu halten, wird das Prisma in ein mit zwei gegenüber stehenden Glaswänden *x* u. *y* versehenes Glycerinbad *C* eingesenkt (die Instrumente des Handels sind leer u. müssen daher vor dem Gebrauche aufgefüllt werden nach Losschrauben des Prismas). — Enthalten *A* u. *B* Fll. von gleicher optischer Brechung, so bleiben zwei durch dieselben fallende parallele Lichtstrahlen auch nach der etwaigen Ablenkung parallel, anderenfalls werden die ursprünglich parallelen Strahlen divergierend. Betrachtet man im Falle Fig. 49 eine entfernte horizontale Linie, z. B. einen schwarzen Papierstreifen auf einer Fensterscheibe, so erscheint die Linie zusammenhängend (Fig. 49), im zweiten Falle erscheint die Linie an der Scheidewand beider Zellen abgebrochen u. die Teile in ihrer gegenseitigen Lage verschoben (Fig. 50). — Vergleicht man demnach eine unbekannte Probe mit einem bekannten Stoffe, mit dem dieselbe

zu identifizieren ist, so kann die Identität nur dann möglich sein, wenn die Linie gerade erscheint. — *Anwendungen*: 1. *Nachweis von Margarine in Butter*. Vf. verglich „Normalbutter“ (aus Ätherextrakt von gemischter Milch) mit anderen Buttersorten. Bei abnorm hohen REICHERT'schen Zahlen trat eine Ablenkung nach oben, d. h. nach der Basis des Prismas ein, niemals Depression. Letztere trat stets bei Ggw. fremder Fette ein; es liefsen sich noch 20% Margarine in Naturbutter erkennen. — Bei Unterss. bei höherer Temperatur ist das lauwarm gemachte Instrument nach dem Einfüllen der Proben einige Zeit stehen zu lassen, damit die Temperatur in beiden Zellen die gleiche werde. — 2. *Nachweis von Fälschungen der Öle*. Mit reinem Olivenöl verglichen zeigen eine Verschiebung nach oben: Baumöl mit viel freier Säure (gering), Klauenöl (gering), Ölsäure (bedeutend); nach unten geringe Verschiebung: Arachisöl, Mandelöl, Cottonöl; mittlere: Rüböl, Sesamöl; grofse: Fischöl, Hanföl, Leinöl; sehr grofse: Mineralschmieröl. — Der Apparat kann auch



Fig. 49.

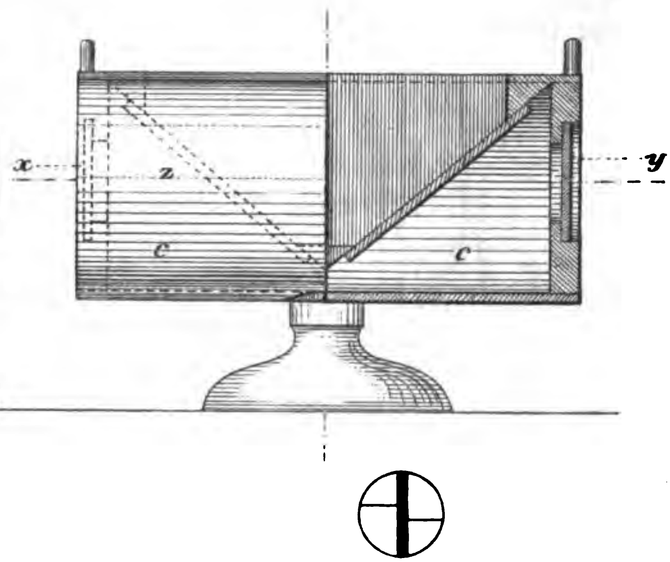


Fig. 50.

zur Analyse von Glycerin (0,7% W. macht sich deutlich bemerkbar), Chlf., äther. Ölen, Petroleumfraktionen, Salzlsgg. gebraucht werden. (Verf. liefert den Apparat für 11 M. 30 Pf. Stockholm, Klara V. Kyrkog 3 B.) (ZA. **30.** 196—99. Stockholm.)

HEFELMANN.

A. Gawalowsky, *Zum Gebrauch der Mohr-Westphal'schen Wage*. Den sich leicht verbiegenden Pt-Draht, an welchem der Thermometerschwimmkörper aufgehängt ist, richtet man leicht schnurgerade, wenn man den Draht durch die Flamme einer gewöhnlichen Spiritusflamme zieht, so dafs er eben zu glühen beginnt, und während dieser Operation leicht spannt. Der Pt-Draht bleibt dann schnurgerade. (ZA. **30.** 210.)

HEFELMANN.

Richard Kissling, *Zur Prüfung von Petroleumbenzinen, welche unter Gewährleistung bestimmter „Siedegrenzen“ verkauft werden*. Es wird die früher vom Verf. angegebene Vorschrift (**90.** I. 948) wiederholt, mit einigen verbessernden Zusätzen versehen u. das vom Vf. benutzte ENGLER'sche gläserne Fraktionskölbchen in ge-

nauen Maſsen angegeben (Fig. 51). Als Zusatz zu den früheren Angaben sei erwähnt, daſs Vf. aus dem Gewicht des Destillationsrückstandes unter Annahme einer D. von 0,5 das Vol. desselben berechnet. — Zum Schlusse teilt Vf. folgende Beispiele mit: Gasolin (Petroläther) (I); Leichtbenzin (II); Mittelbenzin (III); Schwerbenzin (IV.).

	Garantierte Siedegrenzen	Es destillieren über Kubikzentimeter bis:												Untere Siedegrenze	Obere Siedegrenze	Rückstand ccm
		30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°	130°	140°			
I	30—110°	0	42	68	77,5	92	96	97	98	—	—	—	—	31°	122°	0,50
II	60—110°	—	—	—	—	57,5	89,5	97,5	98	98,5	—	—	—	64°	113°	0,55
III	80—120°	—	—	—	—	—	—	50	94	98	—	—	—	83°	116°	0,60
IV	100—140°	—	—	—	—	—	—	—	—	42	82	96	98	102°	141°	0,65

(ChZ. 15. 328.) HEFELMANN.

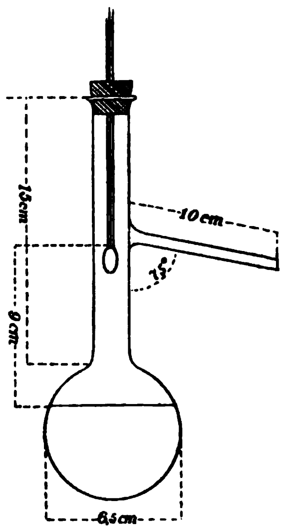


Fig. 51.

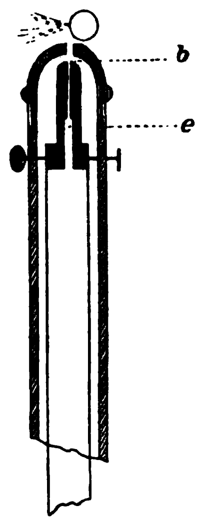


Fig. 52.

G. P. Drossbach, ***Über einen vereinfachten Linnemann'schen Knallgasbrenner und die Herstellung von Zirkonstiften.*** Aus einem käuflichen Maughambrenner stellte Verf. einen solchen Apparat wie folgt her: Das O-Zuführungsrohr wurde am oberen Ende ca. $1^1/_2$ cm weit abgeschnitten u. das Messingstück *e* (Fig. 52) eingelötet, das eine mindestens 1 cm lange feinste Bohrung besitzt. Drei Schrauben gestatten, das innere Rohr möglichst genau zu zentrieren. Die O-Ausströmung *b* ist derjenigen des Gasgemenges möglichst nahe gebracht; letztere hat höchstens 1 mm Kaliber. O muſs 15—20-fachen Überdruck über H besitzen. — Schon bei $8^1/_2$ l O-Verbrauch erhält man eine wohl formierte Flamme, deren heiſseester Teil dann jedoch nur $^1/_4$ cm von der Düse entfernt liegt. Anstatt der LINNEMANN'schen Zr-Blättchen verwendete Verf. deshalb Zr-Stifte, die LINNEMANN nicht darstellen konnte. — *Darstellung der Zr-Stifte.* Um einen 4—5 mm starken Messingdraht wurden mehrere Lagen Papier fest gewunden u. geklebt, so daſs ein dickwandiger Hohlcylinder entstand. Derselbe wurde einerseits mit einem Keile verschlossen, hierauf die mit $8^0/_0$

geglühter B_2O_3 gemengte Zirkonerde in **sehr** kleinen Portionen eingefüllt u. jedesmal mit Hilfe des Drahtes u. eines Holzhammers festgeschlagen. Hierauf wurde bis auf 4—5 Umwindungen das Papier abgewickelt u. in einer Eisenblechröhre zuerst langsam, dann im heftigsten Gebläsefeuer geglüht. Die Stifte sind hart, sehr fest u. springen selten. Ceritoxyde erwiesen sich als zu leicht schm. — Unter der Annahme POURCEL's, daſs 1 cbm O im Groſsen 15—30 Centimes kostet, würde 1 Zr-Lampe mit ca. 25 Kerzen Leuchtkraft auf höchstens 1 Pf. pro Stunde kosten; für höhere Lichtstärken steigt der O-Verbrauch nahezu proportional. (ChZ. **15**. 328.)

HEFELMANN.

G. Lunge u. **O. Neuberg**, *Zur Bestimmung von Dampfdichten.* Der beigezeichnete ($^1/_{10}$ natürl. Gröſse) Apparat stellt eine Vereinigung des V. MEYER'schen DD.-Bestimmungsapparates mit dem von LUNGE (**90**. I. 745) beschriebenen Gasvolumenometer dar; auſser dem Vorteil, der Reduktionen des verdrängten Luftvolums überhoben zu sein, erreicht man gleichzeitig den zweiten, daſs man die Bestimmungen bei sehr stark vermindertem Drucke ausführen kann. *A* ist die MEYER'sche Birne, deren Inhalt man zu 300—400 ccm wählt. Die von BILTZ u. MEYER beschriebene Fallvorrichtung *a* befindet sich über dem Gasableitungsröhrchen *b*, wodurch die Substanz von der Wärmequelle möglichst weit entfernt wird. *b* kommuniziert mittels Gummischlauch mit dem entsprechenden Ansatz *d* des Meſsrohres *B*, welches einen oberen engeren u. unteren weiteren Teil besitzt. Der Hahn *c* erlaubt *B* mit dem Becher *e* oder mit der Birne *A* in Verb. zu setzen. *B* kommuniziert mittels Schlauchverbindungen einerseits mit dem Reduktionsrohr *D*, welches bei dem Teilstrich 100 eine bei 0° u. 760 mm Druck 100 ccm messende Luftmenge abgeschlossen enthält u. dem 3,5 cm weiten starkwandigen Niveaurohr *E*.

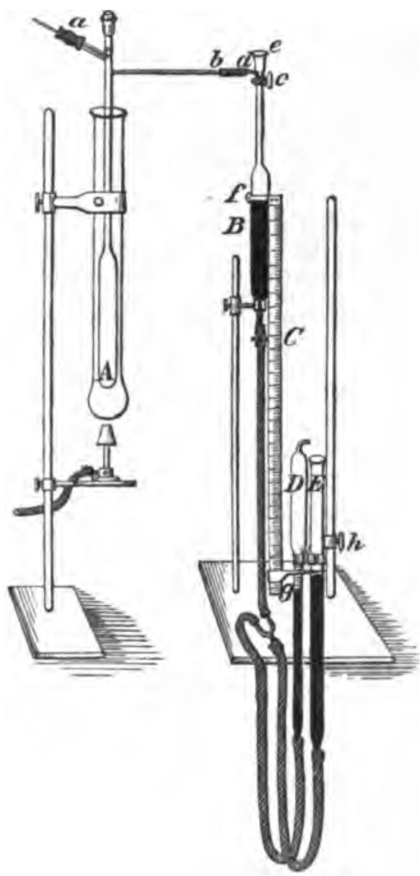


Fig. 53.

Ein 80 cm langer hölzerner Maſsstab *C* ist mittels einer stählernen Federklammer *f*, deren oberer Rand zugleich den Nullpunkt der Teilung bezeichnet, an dem erweiterten cylindrischen Teile von *B* festgehalten; an seinem unteren Ende ist eine in den Zeiger *g* auslaufende Metallhülse verschiebbar. *D* und *E* lassen sich mittels der Hebelklammer *h* beliebig, sowohl einzeln wie gemeinsam, heben u. senken. Die Vorrichtung dient zugleich als Barometer u. Quecksilberpumpe. Nachdem man durch Heben von *E* die Luft aus *c* hat austreten lassen, kann man nach Schlieſsen des Hahnes u. Senken des Niveaurohres den Barometerstand an *C* ablesen; durch wiederholtes Senken u. Heben des Niveaurohres verbunden mit geeigneter Stellung des Hahnes *c* kann man *A* bis

zum gewünschten Grade evakuieren; der Druck in *A* ergiebt sich durch Subtraktion des Abstandes zwischen *f* u. *g* vom Barometerdruck. Bevor man die zu vergasende Substanz in die Birne bringt, läſst man das Quecksilber in *B* bis zum Hahne ansteigen, was durch Heben des Niveaurohrs u. Öffnen des Hahns nach *e* geschieht; die Verdampfung geht natürlich vor sich, während *A* u. *B* kommunizieren, u. man erhält während derselben durch Senken des Niveaurohrs den Druck konstant. Nach ihrer Beendigung wird *c* geschlossen u. das aus *A* verdrängte Luftvolum in der Weise gemessen, daſs man durch Heben des Niveaurohrs u. Verschieben des Reduktionsrohrs den Druck in letzterem u. in *B* gleich groſs macht; sorgt man auſserdem dafür, daſs im Reduktionsrohr das Quecksilber auf 100 steht, so wird bei der Ablesung des in *B* befindlichen, nun in den engeren Teil komprimierten Luftvolums *v* letzteres unter Normalbedingungen gemessen, u. es ergiebt sich:

$$\text{DD.} = \frac{g}{v \,.\, 0{,}001293},$$

wenn *g* die angewandte Substanzmenge bedeutet. Man kann zu noch gröſserer Bequemlichkeit der Rechnung *B* nach 0,774 ccm einteilen lassen; dann liefert die Division des auf dieser Teilung abgelesenen Volums in *g* unmittelbar die DD.

Was die Erhitzung der Birne anlangt, so geben Verff. für die Siedepunktserniedrigung beim Arbeiten unter vermindertem Druck folgende, für die Praxis willkommene Tabelle:

Siedepunktserniedrigung =	65 55 50°	80 65 60°	105 90 80°	130 100 90°
wenn der Druck =	20 50 75	20 50 75	20 50 75	20 50 75 mm
u. der gewöhnliche K. =	unter 100°	100—120°	200—300°	über 300°

Eine Anzahl Messungen, die bei 100—310° angestellt sind, beweisen die Brauchbarkeit der Methode; bezüglich des Versprechens der Vff. aber, nach dieser Methode auch die DD. von Chlorammonium u. Schwefel zu bestimmen, möchte Ref. darauf hinweisen, daſs sich Substanzen, die sich im partiellen Dissociationszustande befinden, wie die obigen, nach V. Meyer's Methode nicht untersuchen lassen, weil der Partialdruck, unter dem die vergasten Substanzen stehen, kein bestimmter ist. (B. **24**. 724—37. 23/3. Lab. Polytechn. Zürich.) Nernst.

E. Beckmann, *Zur Praxis der Gefriermethode.* Um bei hygroskopischen Lösungsmitteln das Anziehen von Luftfeuchtigkeit, welches zu beträchtlichen Fehlern Veranlassung geben kann, zu vermeiden, hat Vf. den früher (**88**. 1405. 1499) von ihm beschriebenen Apparat in der beigezeichneten Weise (Fig. 54) modifiziert. In dem oberen, etwas erweiterten Ende des Gefriergefäſses *A* ist vermittels eines weichen Gummistöpsels das Thermometer *D* u. der vertikale Teil des Trockenrohrs *F* befestigt. Durch letzteren geht ziemlich dicht schlieſsend der Rührer *E*, der passend aus einem Glasrohre, in dessen unterem Ende mittels Einschmelzglas ein Platinring befestigt ist, gefertigt wird. In das Kugelrohr bringt man so viel konz. Schwefelsäure, daſs das Verbindungsstück der Kugeln gefüllt ist; vermittels des an *F* angesetzten Gummischlauches wird ein von einem Wassergebläse gelieferter, ziemlich heftiger u. gut getrockneter Luftstrom eingeleitet, welcher am Rührer entlang entweicht u. so das Eindringen feuchter Luft verhindert. Ein in die zweite Kugel eingesetztes Schutzplättchen aus Glas verhindert das Mitreiſsen von Schwefelsäure. Der Heber H dient zum Ablassen u. Erneuern der Kühlflüssigkeit, der Untersatz *G* zur Aufnahme eines Überflusses derselben. Arbeitet man bei niederer Temperatur, so wird das Kühlgefäſs *C* zweckmäſsig von Filz umgeben.

Ersetzt man das Kühlgefäſs durch ein groſses dünnwandiges Becherglas, so kann man durch eine passend regulierte Gasflamme die Temperatur des Bades beliebig steigern u. so auch höher schmelzende Lösungsmittel, wie Phenol (41°) u. Naphtalin

(80°) in Anwendung bringen. Schliefslich beschreibt Verf. noch eine einfache Vorrichtung, welche in einer mit dem gefrorenen Lösungsmittel beschickten beiderseitig offenen Glasröhre besteht u. als „Impfstift" zur Eintragung kleiner Mengen desselben behufs Einleiten des Gefrierens dienen kann. (ZP. 7. 323—30. 20/3. [1/2.] Physik.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

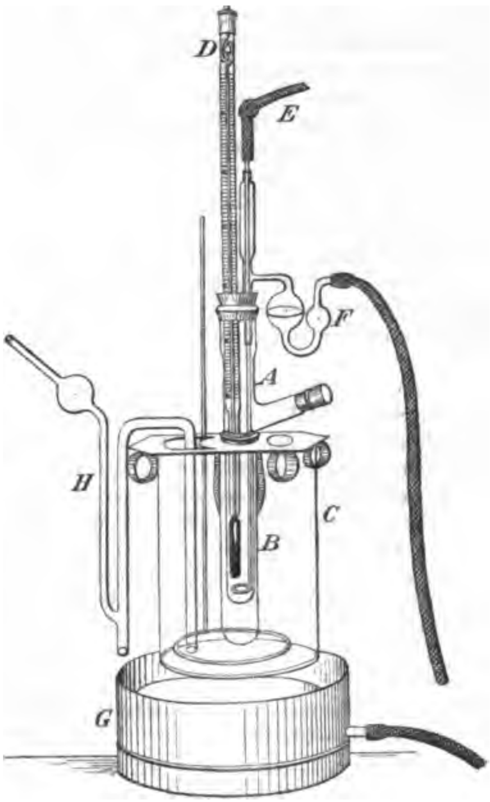


Fig. 54.

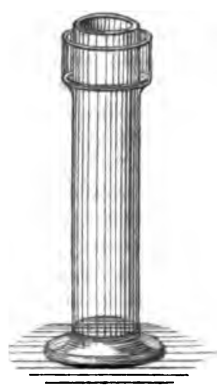


Fig. 55.

R. Frühling u. **Julius Schulz,** *Cylinder mit Überlaufgefäfs.* Der in Fig. 55 abgebildete Apparat, welcher nach den Angaben von WINTER-SAMARANG gefertigt ist, soll den Übelstand beseitigen, dafs beim Einsenken von Aräometern Fl. überfliefst u. den Arbeitstisch verunreinigt. (ZAng. 1891. 142). HEFELMANN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

George Higgs, *Über die Disulfitverbindungen des Alizarinblaues und Cöruleïns als Sensibilisatoren für Strahlen geringer Brechbarkeit.* Um zur Ausführung von Bestimmungen von Wellenlängen Gitterspektren zu photographieren, brauchte der Vf. einen Sensibilisator, durch den es möglich gemacht wird, die Platten für Strahlen von geringer Wellenlänge — zwischen 6200 u. 8000 — empfindlich zu machen, ohne,

was beim Cyanin der Fall ist, die Empfindlichkeit für violettes u. ultraviolettes Licht zu erniedrigen. Die Disulfitverbb. des Cörulеїns u. des Alizarinblaues waren hierzu am besten geeignet; doch müssen die Handelspräparate einem Reinigungsprozesse unterworfen werden, für welchen der Vf. genaue Vorschriften giebt. (ChN. **63**. 157.)

BODLÄNDER.

J. L. **Andreae**, *Die Konstanz der Dissociationsspannung.* Wie bekannt, verlieren die Salze ihr Krystallwasser gewöhnlich nicht mit konstanter Spannung, sondern es lassen sich häufig mehrere Stufen nachweisen, indem die verschiedenen dem Salze successive entzogenen Moleküle Krystallwasser mit verschiedener Spannung abgegeben werden. Vf. hat sich nun die Frage vorgelegt, ob innerhalb dieser Stufen die Spannung ebenfalls, wenn auch nur wenig, mit der abgegebenen Wassermenge variiert. Zur Beantwortung derselben bedient er sich sowohl der statischen Methode der Dampfspannungsmessung (BREMER-FROWEIN'sches Differentialtensimeter) wie auch der dynamischen, welche letztere bei einfacher Handhabung besonders scharfe Resultate lieferte und ebenfalls als Differentialmethode zur Anwendung kam; zwei Glaskugeln wurden nämlich mit dem gleichen Salze, jedoch von verschiedenem Krystallwassergehalt, beschickt und durch ein über ihren Hals gekittetes Verbindungsstück luftdicht verbunden. Existiert ein Spannungsunterschied, so wird Wasserdampf aus der einen Kugel zur anderen überdestillieren, wovon man sich durch Wägung der einzelnen Kugeln überzeugt.

Zur Unters. gelangten Chlorstrontium, Kupfersulfat und Natriumcarbonat. Als Salze von der Zus. $SrCl_2.5,8H_2O$ und $SrCl_2.1,65H_2O$ in den beiden Kugeln des obigen Apparates zusammengebracht wurden, stieg der Wassergehalt des zweiten in wenigen Tagen bis zur Zus. $SrCl_2.2H_2O$, um dann während 200 Tagen auch nicht eine Spur mehr aufzunehmen; weitere, teilweise auch nach der statischen Methode ausgeführte Messungen zeigten evident, daſs Chlorstrontium mit 2—6 Mol. H_2O eine absolut konstante Dissociationsspannung aufweist. Die letzten beiden Moleküle werden gleichfalls mit gänzlich vom Wassergehalt unabhängiger Spannung abgegeben. Es variirt also die Dissociationsspannung auch nach den Versuchen des Vf.'s durchaus diskontinuierlich mit dem Zersetzungsgrade. Bei Kupfersulfat sind die Grenzen 5 und $2H_2O$, bei Natriumcarbonat $10H_2O$, $1H_2O$ und wahrscheinlich $6,7H_2O$.

Vf. weist schlieſslich auf die Möglichkeit hin, nach der oben beschriebenen dynamischen Methode sich krystallwasserhaltige und ähnliche unbeständige Verbb. mit Sicherheit rein zu verschaffen. (ZP. **7**. 241—73. 20/3. Sneek.) NERNST.

Guido Bodländer, *Über die Löslichkeit einiger Stoffe in Gemischen von Wasser und Alkohol.* Die vom Ref. gegebene Theorie über die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen berücksichtigt nur das Zurückdrängen der elektrolytischen Dissociation infolge des fremden Zusatzes und sieht im übrigen die Ggw. fremder Stoffe als ohne Einfluſs auf die Löslichkeit an. Diese Annahme kann natürlich nur bei groſser Verdünnung zutreffend sein, und bei gröſseren Konzentrationen treten anderweitige spezifische Wirkungen auf, deren Studium Vf. in Angriff genommen hat. Die Versuche des Vf.'s erstrecken sich auf die Verminderung der Löslichkeit von KCl, KNO_3, NaCl, $NaNO_3$ und NH_4NO_3 in W. durch successive zunehmenden Alkoholzusatz; in reinem A. sind die Salze fast unl. Die Annahme, daſs das Lösungsvermögen des W. durch den Zusatz von A. um einen aliquoten Teil seines Betrages verringert wird, bestätigt sich nicht an dem Beobachtungsmateriale, denn der Ausdruck:

$$P \log \frac{L_1}{L_2},$$

wo L_1 die Löslichkeit in reinem, L_2 diejenige in einer Lsg., die auf 100 W. P Teile A. enthält, bedeutet, ist nicht konstant, wie es aus obiger Annahme folgen würde. Hingegen bewährt sich eine Formel, zu der Verf. unter der Annahme gelangt, daſs das

Lösungsvermögen nur mechanisch infolge der Verdünnung des W. durch Alkoholzusatz heruntergedrückt wird, und welche die Konstanz des Ausdruckes:

$$\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$$

verlangt, worin W und S die in 100 ccm der Lsg. enthaltenen g W. und Salz bedeuten, auffallend gut und schliefst sich auch den Messungen SCHEIBLER's über die Erniedrigung der Löslichkeit des Rohrzuckers durch Alkoholzusatz an. Beim NaCl mufste jedoch die Annahme gemacht werden, dafs dieses als Hydrat $NaCl.2H_2O$ in Lsg. vorhanden sei, um Konstanz des obigen Ausdruckes zu erzielen. (Die obigen Salze sind alle ll.; die Prüfung der Formel auch an swl. Salzen scheint dem Ref. von Interesse.) (ZP. **7**. 308—22. 20/3. Clausthal.) NERNST.

W. Nernst, *Über die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln.* Als Teilungskoeffizienten eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln definiert Vf. dasjenige Konzentrationsverhältnis, bei welchem der gelöste Stoff in dem mit den beiden Lsgg. im Gleichgewichte befindlichen Dampfgemische gleichen Partialdruck besitzt. Nach VAN'T HOFF's Gesetz der Gasabsorption ist dieser Partialdruck dann und nur dann der Konzentration des gelösten Stoffes proportional, wenn derselbe als Gas und im Zustande der Lösung gleiche Molekulargröfse besitzt, d. h. bei gleicher Konzentration unter gleichem Gasdrucke, bez. osmotischem Drucke sich befindet. Wenn der gelöste Stoff in beiden Lösungsmitteln gleiche Molekulargröfse besitzt, wird somit auch der Teilungskoeffizient von der Konzentration unabhängig sein, und die Konstanz des Teilungskoeffizienten mufs aufhören, wenn der gelöste Stoff in beiden Lösungsmitteln verschiedenen Molekularzustand besitzt, ebenso, wie die Gültigkeit des HENRY'schen Gesetzes, nach welchem sich ein Gas oder Dampf seinem Drucke proportional löst, aufhören mufs, wenn dasselbe bei der Auflösung seine Molekulargröfse ändert.

Für diesen Fall stellt nun Vf. folgendes Gesetz auf: Besteht der gelöste Stoff aus Molekülen verschiedener Gröfse, befindet er sich also im Dissociationszustande, so gilt HENRY's Gesetz, sowie auch die Konstanz des Teilungskoeffizienten für jede einzelne Molekülgattung. Auf die theoretischen Betrachtungen, welche diesen Satz wahrscheinlich machen, mufs verwiesen werden; die experimentelle Verifizierung desselben liefs sich durch Versuche über die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln u. über die Dampfspannungen von Lösungen flüchtiger Stoffe (s. u.) in unzweideutiger Weise erbringen.

Die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln läfst sich in dem Falle leicht und scharf bestimmen, dafs die beiden Lösungsmittel sich gegenseitig nur wenig lösen, indem man dann nur die beiden Lsgg. nach ihrem Durchschütteln zu analysieren braucht. Derartige Versuche sind schon von BERTHELOT und JUNGFLEISCH (1872) ausgeführt; es ergab sich z. B., dafs Jod sich zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff mit von der Konzentration unabhängigen Teilungskoeffizienten verteilt, woraus im Einklange mit anderen Erfahrungen geschlossen werden mufs, dafs Jod in diesen beiden Lösungsmitteln gleiche Molekulargröfse (J_2) besitzt. Dasselbe gilt für Brom, welches ebenfalls von obigen Forschern untersucht wurde.

Eigenartige Verhältnisse waren nun in dem Falle zu erwarten, dafs der gelöste Stoff in beiden Lösungsmitteln verschiedenen Molekularzustand besitzt. Dies ist z. B. der Fall bei der Verteilung der Benzoësäure zwischen W. und Benzol, die bei nicht zu geringen Konzentrationen in W. normale Molekulargröfse besitzt, und bei sehr grofser Verdünnung sich elektrolytisch zu dissociieren beginnt; in Benzol ist sie bimolekular und beginnt erst bei sehr grofsen Verdünnungen normale Molekulargröfse anzunehmen. Nach dem Verteilungssatze mufs jeder einzelnen Molekülgattung,

also z. B. auch der normalen, ein konstanter Teilungskoeffizient zukommen. Nach den Dissociationsgesetzen ist nun in dem Konzentrationsbereiche, wo die Benzoësäure im Benzol gel. fast ausschliefslich bimolekular ist, die Zahl der normalen Moleküle der Quadratwurzel aus der Konzentration proportional; da nun in dem entsprechenden Konzentrationsgebiete dieser Stoff im W. normale Molekulargröfse besitzt, so mufs die Verteilung der Benzoësäure so erfolgen, dafs das Quadrat ihrer Konzentration im W. proportional ihrer Konzentration im Benzol ist. Bei gröfseren Verdünnungen, wo sie im Benzol normale Molekulargröfse annimmt, müssen die beiden Konzentrationen sich proportional ändern, bis schliefslich infolge der elektrolytischen Dissociation die Konzentration im Wasser langsamer abnimmt als im Benzol. In der That führte der Versuch zu diesem abnormen Verhalten und auch die quantitative Berechnung der über ein weites Konzentrationsgebiet untersuchten Verteilung der Benzoësäure mit Hilfe des obigen Satzes fiel entscheidend zu Gunsten des letzteren aus. Ähnlich waren die bei der Unters. der Verteilung von Essigsäure, Phenol und Salicylsäure zwischen Benzol und W. erhaltenen Resultate. (Gött. Nachr. 1890. 401—16. 15/9. [2/8.* 90.] Physik. Inst. Göttingen.) Nernst.

W. Nernst, *Über das Henry'sche Gesetz.* Der allgemeine Satz (s. o.), dafs bei der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln oder zwischen Lösungsmittel und Dampfraum jeder einzelnen Molekülgattung ein konstantes Teilungsverhältnis zukommt, enthält in Verb. mit van't Hoff's Satz über die Erniedrigung der Dampfspannung des Lösungsmittels durch gelöste Substanz die vollständige Theorie der Dampfspannungen der Lsgg. flüchtiger Stoffe. Die Anwendung auf diesen Fall führt zu den folgenden Sätzen: 1. Der Partialdruck eines gel. Stoffes über einer Lsg. ist dessen Konzentration in der Lsg. direkt proportional, wenn dasselbe in Lsg. und als Gas gleiche Molekulargröfse besitzt; unter dieser Bedingung gilt also Henry's Absorptionsgesetz. 2. Befindet sich der gelöste Stoff im Dissociationszustande, so gilt Satz 1. für jede beliebig herausgegriffene Gattung von Molekülen, die in der Reaktionsgleichung der Dissociation vorkommt.

Zur Messung des Partialdruckes der gelösten Substanz bedient sich Vf. des Beckmann'schen Siedeapparates (**90**. I. 208), dessen Theorie auch für die Anwendung flüchtiger Substanzen als gel. Stoffe erweitert wird. Es ergiebt sich rechnerisch und wird durch einige Versuche bestätigt, dafs man aus der blofsen Thatsache, dafs die von einer flüchtigen Substanz erzeugten Änderungen des Siedepunktes des Lösungsmittels, die je nach Umständen in einer Erhöhung oder Depression desselben bestehen können, der Konzentration proportional sind, bereits mit Sicherheit schliefsen darf, dafs der Substanz in der Lsg. gleiche Molekulargröfse zukommt wie als Gas.

Als Beispiel einer Substanz, die in beiden Zuständen verschiedenen Molekularzustand besitzt, untersuchte Vf. mittels des Beckmann'schen Siedeapparates Essigsäure in Benzollsg., die in der Lsg. mehr Doppelmoleküle enthält wie in dem damit in Berührung befindlichen Gasraume. Die quantitative Berechnung der über ein gröfseres Konzentrationsintervall ausgedehnten Messungen, liefs die strenge Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes für die normalen und Doppelmoleküle einzeln erkennen, während der Essigsäuredampf selber sich keineswegs seinem Drucke proportional im Bzl. löste, vielmehr in der eklatantesten Weise vom Henry'schen Gesetze abwich. Ähnlich waren die mit einer Lsg. von W. in Ä. erhaltenen Resultate, aus denen hervorging, dafs W. in diesem Lösungsmittel in nicht unbeträchtlicher Anzahl Doppelmoleküle bildet.

Schliefslich ergab die Unters. das praktisch nicht unwichtige Resultat, dafs auch bei Anwendung flüchtiger Substanzen als gelöster Stoffe der Beckmann'sche Siedeapparat sichere Auskunft über ihren Molekularzustand zu geben und uns gleichzeitig über die Absorptionskoeffizienten derselben zu orientieren vermag. (Gött. Nachr. 1891. 1—14. [7/2.*] Physik. Inst. Göttingen.) Nernst.

Anorganische Chemie.

Georg Kassner, *Zur Darstellung von Sauerstoff für Unterrichtszwecke.* Weitere Versuche über die Darst. von O aus BaO_2 und $Fe_2K_6Cy_{12}$ haben Vf. gelehrt, daſs es unvorteilhaft ist, beide Körper als Gemisch vorrätig zu halten und anzuwenden (vgl. **90.** II. 539). Man verfährt am besten so, daſs man BaO_2 für sich mehrere Stunden vor dem Vers. mit W. angerührt stehen läſst und dann erst das Ferricyansalz hinzugiebt, indem man von letzterem entweder eine konz. Lsg. anwendet oder dasselbe als grobes Pulver hinzuschüttet. Um z. B. die Verbrennung von Fe-Band in O zu zeigen, werden 20 g BaO_2 mit W. in einer 0,5—1 l enthaltenden Flasche übergossen und zu einem dünnen Brei angerührt, worauf man die entsprechende Menge rotes Blutlaugensalz rasch hinzuschüttet und nach kurzer Zeit das Experiment, wie üblich, vornimmt. — Zur Darst. eines gleichmäſsigen Stromes empfiehlt es sich, den Gawalowski'schen Apparat (**90.** II. 987) zu benutzen. In die Flasche bringt man das mit W. angerührte BaO_2, in den Glaskorb das $Fe_2K_6Cy_{12}$. Damit das BaO_2 nicht zusammenbacke, schüttelt man die Fl. anfangs um. (ZAng. 1891. 170—71. Breslau.) Hefelmann.

L. Amat, *Umwandlung von Natriumpyrophosphit in -phosphit.* Vf. hat kürzlich (**91.** I. 742) gezeigt, daſs die Säuren die Umwandlung des Pyrophosphits in Phosphit beträchtlich beschleunigen, er untersucht nunmehr, welchen Einfluſs hierbei die Verdünnung, die Menge und die Natur der Säure hat. Auch die Alkalien sind auf Pyrophosphit von Einfluſs. Die Schnelligkeit der Umwandlung ist in jedem Augenblicke nicht nur der Menge des Pyrophosphits proportional, welche sich in Lsg. befindet, sondern auch der Menge des Natrons, welche die Umwandlung hervorruft. (Cr. **112**. 614—16. [27/3.*].) Sachsse.

Berthelot, *Einwirkung von Wärme auf Kohlenoxyd.* Das Kohlenoxyd ist noch bei den höchsten Temperaturen beständig, oder seine Zers. ist wenigstens nicht merkbarer als bei niedrigen Temperaturen. Bei den letzteren, nämlich bei Hellrotglut und bei Dunkelrotglut, zeigt sich die Zers. begleitet von einem Absatz von Kohlenstoff. Handelt es sich dabei um eine einfache Dissociation nach der Gleichung $2CO = CO_2 + C$, so ist es schwer begreiflich, warum dieselbe, wenn sie schon bei 600—700° merkbar wird, statt mit der Temperatur wie alle diese Erscheinungen zu steigen, bis zu etwa 3000—4000° so auſserordentlich schwach bleibt. Unterwirft man CO Temperaturen von Hellrotglut bis zu 500°, so ist die Menge der CO_2, welche man erhält, überall fast dieselbe. Während aber bei Hell- und bei Dunkelrotglut sich ein deutlicher Ring von Kohlenstoff absetzt, beobachtet man bei 500—550° nicht die geringste Spur davon. Dieser Vers. schlieſst den Gedanken an eine direkte Dissociation des Kohlenoxyds aus. Die entstehende CO_2 ist vielmehr das Prod. einer molekularen Kondensation unter gleichzeitiger Spaltung des kondensierten Moleküls, wobei ein bei 500° beständiges, bei höherer Temperatur unter Abscheidung von C sich zers. Produkt entsteht, z. B. $5C_2O_2 = C_8O_6 + C_2O_4$. Offenbar erfährt das Kohlenoxyd, als Ameisensäureanhydrid, eine Polymerisation. (Cr. **112**. 594—97. [23/3.*].) Sachsse.

Berthelot, *Neue Reaktion des Kohlenoxyds.* Vf. hat beobachtet, daſs CO ammoniakalische Silberlösung reduziert. Man bereitet das Reagens, indem man zu einer verd. Silbernitratlösung tropfenweise verd. Ammoniak setzt, bis eben der entstandene Nd. wieder aufgelöst ist und dann sofort aufhört. Läſst man in diese Fl. einige Blasen CO eintreten, so wird sie selbst in der Kälte braun, beim Kochen entsteht ein schwarzer Nd. Auch mit einer wss. Lsg. von CO tritt die Rk. ein. Dieselbe ist sehr empfindlich, wird durch die Ggw. von viel Luft nicht verhindert und kann

daher zur Entdeckung von CO in Gasen benutzt werden, vorausgesetzt, dafs diese von anderen reduzierenden Gasen frei sind. (Cr. **112**. 597. [23/3.*].) SACHSSE.

A. Besson, *Einwirkung von Jodwasserstoff auf Chlorsilicium.* Jodwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einw. auf Chlorsilicium. Bei höherer Temperatur erfolgt eine teilweise Substitution infolge des Unterschieds zwischen der Bildungswärme des entstehenden Chlorwasserstoffs und des angewandten Jodwasserstoffs und infolge der teilweisen Dissociation des letzteren bei dieser Temperatur. Die Theorie läfst drei Chlorojodide voraussehen: $SiCl_3J$, $SiCl_2J_2$, $SiClJ_3$, aber nur die beiden ersten liefsen sich nach dieser Methode rein darstellen, das dritte, in sehr geringer Menge, konnte nicht vollkommen isoliert und das letzte Glied SiJ_4 überhaupt nicht erreicht werden. Man leitet durch eine auf Rotglut erhitzte Röhre trockenen Jodwasserstoff mit Chlorsiliciumdämpfen. Der Gasstrom mufs rasch und die Temperatur hoch sein, aber trotz dieser günstigen Bedingungen reagiert doch nur ein kleiner Teil des Chlorsiliciums, und man mufs die Operation mehrmals wiederholen. Man befreit endlich das Prod. durch Quecksilber von dem freien Jod und destilliert in Fraktionen. Man erhält hierbei 1. eine bei 113—114° sd. farblose Fl., welche bei —60° nicht erstarrt und die Zus. $SiCl_3J$ hat. Dieselbe Verb. erhält man auch bei Einw. von Jod auf Siliciumchloroform im geschlossenen Rohre bei 200—250°: $SiHCl_3 + 2J = SiCl_3J + HJ$. Das Chlorojodid, $SiCl_3J$, färbt sich rasch an der Luft, indem Jod frei wird, das Licht begünstigt diese Zers., genügt aber nicht, um sie hervorzurufen, denn wenn man das Chlorojodid dem Lichte aussetzt im geschlossenen Rohre u. mit etwas Quecksilber, um das frei werdende Jod zu binden, so zeigt sich, dafs die Zers. sehr bald aufhört, wenn alle Luft in dem Rohre verbraucht ist. Das Chlorojodid verbindet sich mit Ammoniak zu einer weifsen, amorphen Verb. $2SiCl_3J.11NH_3$, die sich mit W. zers. Mit PH_3 besteht keine Verb. auch nicht unter Druck und bei starker Kälte.

Das zweite Prod. ist $SiCl_2J_2$, welches bei 172° destilliert und bei —60° ebenfalls noch nicht fest wird, farblose Fl., die sich aber rasch durch freies Jod färbt. Dasselbe Prod. erhält man, wenn man das erste Chlorojodid $SiCl_3J$ mit HJ unter Druck erhitzt. $SiCl_2J_2$ raucht an der Luft, ist durch W. zers. und sein Dampf ist unter Entwickelung von Jod entzündlich. Mit Ammoniak besteht die feste weifse Verb. $SiCl_2J_2.5NH_3$. Das dritte Prod. besteht aus wenigen, bei 220° übergehenden Tropfen, deren Zus. sich der Formel $SiClJ_3$ nähert. Dasselbe wird bei niederer Temperatur fest, zeigt aber leicht Überschmelzung, wenn man nicht umschüttelt. Der erstarrte Körper schm. bei —30°. Die farblose Fl. raucht an der Luft, färbt sich rasch, giebt mit NH_3 eine Verb., ihr Dampf ist brennbar. (Cr. **112**. 611—14. [23/3.*].) SACHSSE.

Richard Kissling, *Über das Natriumdichromat des Handels.* Natriumdichromat kommt im Handel vornehmlich in drei Zuständen vor: 1. in klein-krystallisierter Form mit 2 Mol. H_2O, 2. in geschmolzenem, wasserärmerem Zustande, in Stücken oder pulverförmig u. 3. in gröfseren Krystallen. Das klein-krystallisierte $Na_2Cr_2O_7$ bietet namentlich zum Auflösen in konz. H_2SO_4 grofse Vorteile, da es, auf 100° erhitzt, alles W. verliert, in ein grobes, wenig stäubendes Pulver übergeht und sich dann schnell in H_2SO_4 löst. In Deutschland hat man wegen der grofsen Hygroskopizität der letzteren Form vielfach deren Fabrikation eingestellt, was Vf. für nicht ausreichend begründet hält; denn nach 23 Tagen hatten eine Probe der Form I u. zwei Proben der Form II nahezu denselben Gehalt an W., wenn auch bei I die Verhältnisse insofern ungünstig liegen, als dieselbe schon bei geringer Aufnahme von W. infolge ihres Krystallwassergehaltes zu zerfliefsen beginnt. In Fässern mit einfachem, übergreifenden Holzdeckel unter Zwischenlegung eines Stückes Papier betrug die Zunahme an W. bei Form I nur 0,4%. — Englische Ware mit 10—13% W. hatte 83,79—88,42% $Na_2Cr_2O_7$; Deutsche mit 11—12% W., 87,9—88,39% $Na_2Cr_2O_7$, solche

mit 6,6% W., 92,54% $Na_2Cr_2O_7$ u. solche mit 7,1% W., endlich 88,61% $Na_2Cr_2O_7$. (ChZ. **15**. 373—74. HEFELMANN.

J. Massignon und **E. Vatel**, *Oxydation der Chromerze und Darstellung von Chromaten.* Die bisherige Methode zur Darst. von Chromaten aus Erzen beruht auf deren Erhitzung nach Mengung mit Kalk und Alkalien unter Luftzutritt. Diese Methode ist schwierig, fordert einen grofsen Arbeitsaufwand und ist unvollständig. Bei dem Verfahren, welches Vff. vorschlagen, gehen dieselben aus von einer Beobachtung PELOUZE's. Durch Reduktion des K-Dichromates hat derselbe vor einigen Jahren ein Calciumchromit erhalten, welches sehr unbeständig war, Sauerstoff absorbierte und sich bereits bei niederen Temperaturen in Ca-Chromat verwandelte. Vf. prüften nun, ob dieses Verfahren zur industriellen Anwendung geeignet sei, u. geben folgende Methode an. Das sehr fein gepulverte Mineral wird mit Chlorcalcium und mit Kalk oder kohlensaurem Kalke in solchem Verhältnis gemischt, dafs die Base des Kalkes oder Calciumcarbonates etwas mehr als hinreichend ist, um das ganze Sesquioxyd des Minerales in Chromat zu verwandeln. Das Chlorcalcium wird in dem Verhältnisse von 1 Äq. auf 3 Äq. Kalk angewandt, ein Verhältnis, welches zur Bildung von Calciumoxychlorid günstig ist. Man bereitet das Gemisch, indem man aus dem feingepulverten Mineral u. dem in der Chlorcalciumlösung verteilten Kalk oder Calciumcarbonat oder beiden einen Brei bildet. Hat man nur Carbonat angewandt, so wird das Gemisch nicht fest, hat man Carbonat und Kalk zugemischt, so wird es fest, und man kann daraus Brote oder Ziegel formen, welche an der Luft austrocknen. Nachdem dies geschehen, erhitzt man die Ziegel mäfsig in einem Ofen, um das Austrocknen zu vollenden, u. brennt dann bis zur Austreibung der CO_2 aus dem Carbonat. Es genügt dann, die Ziegel bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft liegen zu lassen, um die Oxydation des Chromsesquioxydes sich nach u. nach vollziehen zu sehen, wobei die Porosität der Ziegel der Luft den Eintritt in das Innere gestattet. Unter gewöhnlichen Umständen braucht die Oxydation etwa einen Monat, indes ist die Zeit abhängig von der Temperatur u. Feuchtigkeit der Luft u. von der Dicke der Ziegel, welche den Luftwechsel bedingt. Man kann die Oxydation nach dem Aussehen verfolgen. Nach dem Brennen hat die M. eine dunkelgrüne Farbe, welche in dem Mafse, wie die Bildung von Calciumchromat vorschreitet, allmählich in Olivengrün u. Gelb übergeht. Ist die Oxydation vollendet, so enthält die Masse Calciumchromat, Chlorcalcium, Calciumcarbonat und überschüssigen Ätzkalk, ferner Eisensesquioxyd und Gangart zum Teil verbunden mit Kalk. Die Masse wird dann methodisch mit warmem W. ausgelaugt, so dafs man zunächst eine konz. $CaCl_2$-Lsg. mit wenig Ca-Chromat erhält. Das letztere ist ungefähr 100-mal weniger löslich als das Chlorcalcium. Das bei dieser Operation mit in Lsg. gehende Ca-Chromat kann man wieder in den Prozefs zurückführen, indem man die Lsg. konzentriert und sie zur Darst. eines neuen Gemisches verwendet, oder man kann die verd. Lösung des Ca-Chromates zur Herstellung von Chromgelb benutzen. Behandelt man das nach dieser methodischen Auslaugung bleibende Gemenge mit einer Lösung von K-Sulfat oder -Carbonat, bez. auch von denselben Na-Salzen, so erhält man die entsprechenden Alkalichromate oder nach Zusatz von Schwefelsäure die Dichromate.

Das Verfahren bietet dem bisher üblichen gegenüber folgende Vorteile: Man erspart einen grofsen Teil der Kosten für Brennmaterial, die Handarbeit, um das Material in dem Ofen fortwährend umzurühren, fällt weg, ebenso fallen die Verluste an Kali u. Natron durch Verflüchtigung derselben oder durch Verb. mit der Gangart weg. Man kann auch chromärmere u. kieselsäurereichere Erze anwenden, weil Kali u. Natron nicht mehr mit dem Erzpulver erhitzt werden. Man erreicht endlich eine höhere Ausnutzung des in den Erzen vorhandenen Chromoxydes, weil das Mischen, das in dem Ofen nur schwierig vollständig ausführbar ist, vorher vorgenommen wird. (BPar. [3.] **5**. 371—76. 20/3.) SACHSSE.

M. Vèzes, *Bromstickstoffsalze des Platins.* Läfst man Brom auf eine konz. Lsg. von Kaliumplatonitrit unter schwacher Erwärmung einwirken, so erhält man einen reichlichen Nd. eines gelben krystallinischen Pulvers von der Zus. $Pt.4NO_2.K_2.Br_2$. Die Verb. ist also ein Additionsprodukt des Platonitrites, $Pt.4NO_2K_2$, und kann als *Kaliumplatobromonitrit* bezeichnet werden. Das Salz ist in k. W. wl., ll. in h. W., aus welchem es in schönen gelborangenen Krystallen sich abscheidet, wenn man die Temperatur nicht zu lange, nahe bei 80°, gehalten hat. Ist letzteres der Fall, so tritt eine lebhafte Entwickelung von roten Dämpfen auf, u. die gelbe Fl. wird rot. Beim Konzentrieren derselben in gelinder Wärme oder im luftleeren Raume scheidet sich eine neue Verb. in roten Krystallen ab, die man nach Farbe und Krystallform mit dem Kaliumbromoplatinat verwechseln könnte, die aber bei 100—110° getrocknet die Zus. $Pt.Br_2.NO.2NO_2.K_2$ haben u. also ein *Kaliumplatobromonitrosonitrit* sind. Auch dieses Salz wird durch längeres Kochen seiner Lsg. unter abermaliger Entwickelung von roten Dämpfen zers. u. geht dabei in Kaliumbromoplatinat über. Bei der Bereitung der beschriebenen Salze kann man das Brom durch Bromwasserstoff ersetzen, aber die Rk. ist dann schwieriger zu regulieren, und man erhält Gemenge. Durch Einw. von Brom oder Bromwasserstoff auf Kaliumplatonitrit wird also nicht einfach Bromoplatinat erzeugt, sondern es entstehen Zwischenprodukte. Erhitzt man umgekehrt eine Lsg. des Bromoplatinates oder der Bromstickstoffsalze mit Kaliumnitrit im Überschusse, so treibt man das ganze Brom aus, die Fl. entfärbt sich, und man erhält beim Abkühlen eine Krystallisation des Platonitrites. Die Reihe der Bromstickstoffsalze mit ihren Endgliedern ist folgende:

Platonitrit	$Pt.4NO_2.K_2$	Platobromonitrosonitrit	$Pt.Br_2.NO.2NO_2.K_2$,
Platobromonitrit .	$Pt.4NO_2.K_2.Br_2$	Bromoplatinat	$Pt.Br_4.K_2Br_2$.

(Cr. **112**. 616—19. [27/3.*].) SACHSSE.

M. Carey Lea, *Über allotropisches Silber.* II. Teil. *Beziehungen des allotropischen Silbers zu dem in den Silberverbindungen enthaltenen Silber* (vgl. **91**. I. 570). Der Vf. fafst das l. oder nicht l. allotropische Silber als atomistisches auf, die „Übergangsform“, die in der ersten Mitteilung beschrieben war, als molekulares, u. das gewöhnliche metallische Silber als polymerisiertes. Da das Silber in seinen Verbb. sich im atomistischen Zustande befindet, so müfste es darin eine Analogie mit den Rkk. des allotropischen Silbers zeigen, u. diese Analogie tritt in der That in dem Verhalten der Silberhalogenverbb. gegen die verschiedenen Formen der Energie, Licht, Wärme, Druck, Elektrizität u. chemische Einw. hervor. Der Einw. dieser Agenzien wird allerdings beim Halogensilber durch die starke Affinität der Halogene zum Silber das Gegengewicht gehalten, so dafs die Wirkung nicht wie beim allotropischen Silber für das Auge direkt erkennbar wird, sondern erst nach der Entwickelung. Aber immer findet die Einw. statt u. immer in derselben Richtung wie von der entsprechenden Form der Energie auf allotropisches Silber. Elektrizität von hoher Spannung bringt beim Durchschlagen durch ein mit Chlorsilber bedecktes Papier einen direkt sichtbaren, kleinen violetten Kreis auf demselben hervor, der wahrscheinlich von der Entstehung von Subchlorid herrührt. *Mechanischer Druck* hinterläfst auf Jodsilber u. Bromsilber keine direkt sichtbare Wirkung; wohl aber tritt dieselbe nach der Entwickelung hervor, so dafs man Schriftzüge, die man mit einem Glasstabe auf Jodsilberpapier eindrückt, nach der Entwickelung deutlich lesen kann. *Wärme* bringt ebenfalls eine Veränderung der Silberhaloide hervor, die direkt nicht beobachtet werden kann, wohl aber nach Behandlung mit einem Oxalatentwickler. AgBr wird durch Temperaturen von 100—108° nur wenig, durch höhere Temperaturen stärker u. um so mehr beeinflufst, je länger die Einw. der Wärme dauert. Der scheinbare Widerspruch, dafs geringe Hitze eine Veränderung der Silberhalogenverbb. hervorbringt, die doch ohne merkliche Zers. stark geglüht werden

können, erklärt sich dadurch, daſs zum Zustandekommen der Wärmewirkung die Ggw. von W. nötig ist, welches von Silberhalogenverbb. noch bei 130—140° längere Zeit zurückgehalten wird. Eine direkt sichtbare Einw. der Wärme auf Silberhaloide tritt bei längerem Erhitzen mit W. auf 100° hervor. Daſs *chemische Einwirkung* die Silberhaloide ebenso wie das allotropische Silber beeinfluſst, wurde dadurch bewiesen, daſs Schriftzüge, die man mittels eines Glasstabes u. verd. H_2SO_4 auf Bromsilberpapier zeichnet, nach Auswaschen der Säure u. Entwickelung deutlich hervortraten. Da geringe Spuren der Säure sehr hartnäckig dem Bromsilber anhaften u. die Entwickelung hindern, so muſs man das Papier vor dem Einlegen in den Entwickler kurze Zeit in verd. NH_3 eintauchen. — Bei allen Verss. wurde die Einw. wirksamer Lichtstrahlen ausgeschlossen. Die Analogie zwischen dem allotropischen u. dem mit Halogenen verbundenen Silber tritt besonders in deren Verhalten gegen das *Licht* hervor; allotropisches Silber wird dadurch nur in die „Übergangsform" übergeführt, diese aber nicht in gewöhnliches Silber, was durch andere Agenzien sehr schnell geschieht. Der Übergangsform, in der das Silber im molekularen Zustande enthalten ist, entspricht die Form des Subchlorides, welche ausschlieſslich durch Einw. von Licht auf Chlorsilber entsteht. Das Subchlorid, welches gegen andere Agenzien so unbeständig ist, daſs es kaum isoliert werden kann, ist gegen Licht ebenso wie die „Übergangsform" am beständigsten. (PMg. **31.** 320—29.) Bodländer.

Organische Chemie.

G. Wisbar, *Über die Destillation der sauren Kaliumsalze einiger Säuren der Oxalsäurereihe.* Brenzweinsäure soll nach Claus (A. **191.** 48) bei höherer Temperatur in CO_2 u. Buttersäure zerfallen, welch' letztere sowohl Normal- als auch Isobuttersäure sein konnte. Dieses festzustellen, erhitzte Vf. reine, aus Itakon- u. Citrakonsäure mittels Natriumamalgam erhaltene Brenzweinsäure in verschiedenen Versuchen mit Anilindampf, Naphtalindampf, Thymoldampf, Glycerin, konnte aber in keinem Falle weder Entwickelung von CO_2, noch Bildung von Buttersäure beobachten. Infolge dieses negativen Resultates untersuchte Vf. das Verhalten der sauren Kaliumsalze der Brenzweinsäure, Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure beim Erhitzen (meistens ca. 260°) u. fand hierbei folgendes: 1. *Saures oxalsaures Kalium* (wasserfrei) zerfällt beim Erhitzen (260°) im Dampfe von benzoësaurem Amyl in neutrales Oxalat, W., Ameisensäure, Kohlenoxyd u. Kohlendioxyd nach der Gleichung:

$$2C_2O_4HK = C_2O_4K_2 + CO_2 + CH_2O_2 = C_2O_4K_2 + CO_2 + CO + H_2O.$$

2. *Saures malonsaures Kalium* zerfällt schon beim K. des Naphtalins hauptsächlich in Kaliumacetat u. Kohlendioxyd, in geringerem Maſse in neutrales Malonat, Kohlendioxyd u. Essigsäure nach den Gleichungen:

$$\text{I. } C_3H_3O_4K = CH_3.COOK + CO_2,$$
$$\text{II. } 2C_3H_3O_4K = C_3H_2O_4K_2 + CO_2 + C_2H_4O_2.$$

3. *Saures bernsteinsaures Kalium* wird durch den Dampf von Amylbenzoat viel langsamer zersetzt als die entsprechenden Salze der Oxalsäure u. Malonsäure. Die Hälfte der Bernsteinsäure bleibt hierbei unzersetzt als neutrales Salz zurück, die andere Hälfte kondensiert sich unter Austritt von CO_2 und H_2O zu einer eigentümlichen Säure von hohem Molekulargewichte. Die Zers. erfolgt ungefähr nach der Gleichung:

$$36C_4H_5O_4K = 18C_4H_4O_4K_2 + C_{26}H_{30}O_5 + C_{27}H_{30}O_5 + 24H_2O + 19CO_2.$$

4. *Saures brenzweinsaures Kalium* wird beim K. des Amylbenzoats ähnlich wie das entspr. bernsteinsaure Salz ungefähr nach der Gleichung:

$$6C_5H_7O_4K = 3C_5H_6O_4K_2 + C_{12}H_{16}O_2 + 4H_2O + CO_2$$

zersetzt. Buttersäure trat hierbei nicht auf. Im Destillationsrückstande fand sich neben neutralem brenzweinsauren Salze auch hier ein in W. unl., in A. u. Alkalien l., dunkelgefärbtes Kondensationsprod. (A. **262**. 219—32. 14/2. [14/12. 90.] Königsberg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

G. Wisbar, *Zerlegung von Brenzweinsäure u. von Buttersäure durch das Sonnenlicht bei Gegenwart von Uransalz.* Die Brenzweinsäure zerfällt in Buttersäure und CO_2, wenn ihre mit Uranylsalz versetzte wss. Lsg. dem Sonnenlichte ausgesetzt wird. Bei Wiederholung dieser von SEEKAMP (A. **133**. 254) ausgeführten Versuche fand Vf. folgendes: 1. Die Zers. der Brenzweinsäure entspricht der Gleichung:

$$CH_3-CH(CO_2H)-CH_2.CO_2H = CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H + CO_2,$$

u. zwar wird hierbei nur Normalbuttersäure gebildet. 2. Neben Kohlendioxyd entwickelt sich Propan, welches sekundär aus primär entstandener Buttersäure gebildet wird, denn letztere zerfällt 3. in einer mit Uranylnitrat versetzten Lsg. im Sonnenlichte in CO_2 u. Propan. — Die Einw. des Sonnenlichtes auf die Brenzweinsäurelsg. (95 g in 1900 ccm W. u. 19 g Uranylnitrat) dauerte mehrere Monate, wobei die gelbe Farbe der Lsg. in Grün überging, Gasentwickelung statt hatte, u. der Geruch nach Buttersäure auftrat. Ein erneuter Zusatz von Uranylsalz bewirkte, falls die Rk. nachgelassen hatte, lebhaftere Gasentwickelung. (A. **262**. 232—36. 14/2. [18/12. 90.] Königsberg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

W. Lossen u. **A. Köhler**, *Über die Verseifung von Estern mehrbasischer Säuren.* Der Verlauf einer teilweisen Verseifung eines gemischten Esters einer mehrbasischen Säure kann sowohl von der Natur der in demselben vorhandenen Alkyle, als auch von der Bindung derselben abhängen. Bei gleicher Bindung wird nur die Natur des Alkyls den Gang der Zers. bedingen, so daſs z. B. aus bernsteinsaurem Methyläthyl, $CH_3O.CO.CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$, entweder methylbernsteinsaures Salz u. Äthylalkohol oder äthylbernsteinsaures Salz u. Methylalkohol oder beide Salze u. beide Alkohole entstehen können. Die in dieser Richtung angestellten Verss. ergaben folgendes: 1. Die Verseifung von *bernsteinsaurem Methyläthyl* mit der zur Bildung von alkylbernsteinsaurem Salze erforderlichen Menge von Barytwasser verläuft in dreierlei Weise, wobei entstehen: a. bernsteinsaures Salz, Methyl- u. Äthylalkohol, b. äthylbernsteinsaures Salz u. CH_3OH, c. methylbernsteinsaures Salz u. C_2H_5OH (in geringerer Menge). 2. *Bernsteinsaures Äthylpropyl* liefert bei der Verseifung ebenfalls bernsteinsaures und zwei alkylbernsteinsaure Salze. 3. Oxalsaures Äthyl liefert mit verdünntem Barytwasser oder Kalkwasser kein äthyloxalsaures Salz in nennenswerten Mengen. Eine Lsg. von äthyloxalsaurem Calcium scheidet beim Eindampfen beständig Calciumoxalat aus, weshalb eine Unters. wie bei der Bernsteinsäure nicht durchgeführt werden konnte. In die aus Estern der Oxalsäure mittels Kaliumalkoholat erhaltenen äthyloxalsauren Kaliumsalze tritt das Alkyl des Alkoholates oder das des zur Lsg. benutzten wasserfreien A. ein u. giebt z. B. oxalsaures Propyl mit methylalkoholischer Lösung von Kaliummethylat *methyloxalsaures Kalium.* Dieser Reaktionsverlauf läſst sich durch mehrere Mittel, z. B. Anwendung des Esters im Überschusse, Verdünnung des Oxalsäureesters mit dem A., dessen Radikal er enthält, mehr oder minder abändern. Die Bildung von alkyloxalsaurem Salze ist wahrscheinlich von Ätherbildung begleitet gemäſs der Gleichung:

$$C_2O_4(C_2H_5)_2 + KO.C_2H_5 = C_2O_4.C_2H_5K + (C_2H_5)_2O.$$

4. Bei Einw. von PCl_5 auf Äthylpropyloxalat wird auch nicht ausschlieſslich das eine Alkyl abgespalten, und verläuft die Zersetzung nach den Gleichungen (vorzugsweise nach II):

$$\text{I. } C_2O_4.C_2H_5.C_3H_7 + PCl_5 = C_2O_2Cl(O.C_3H_7) + C_2H_5Cl + POCl_3 \text{ und}$$
$$\text{II. } C_2O_4.C_2H_5.C_3H_7 + PCl_5 = C_2O_2Cl(O.C_2H_5) + C_3H_7Cl + POCl_3.$$

5. Das Verhalten der Kohlensäureester stimmt weitgehend mit dem der Oxalsäureester überein, u. erhielten Vff. bei Einw. von Kaliumäthylat in Äthylalkohol gelöst, auf kohlensaures Methyl ein Gemisch von methyl- u. äthylkohlensaurem Kalium. — 6. Die Brenzweinsäureester werden noch leichter völlig verseift, als die Bernsteinsäureester, selbst wenn die Bedingungen für die Bildung der Salze der Alkylbrenzweinsäuren die günstigsten sind, u. ist daher ein Resultat von der Zers. gemischter Brenzweinsäureester nicht zu erwarten. — 7. Die Unters. der Ester der Phosphorsäure ergab folgendes: a. die sauren Ester der Phosphorsäure sind weit beständigere Verbb. als diejenigen der organischen Säuren, b. noch viel beständiger sind die Salze dieser Äthersäuren, c. die Zers. gemischter Phosphorsäureester verläuft ebenfalls in besonderer Weise. — Dargestellte Verbb.: a. *Äthylphosphorsäure*, $PO_4.C_2H_5.H_2$ (faserige Krystallmasse, leicht schmelzbar. b. *Diäthylphosphorsäure* (die Säure u. das Bariumsalz vertragen das Eindampfen). c. *Dibenzylphosphorsäure*, $PO_4(C_7H_7)_2H$ (F. 78—79°, Nadeln oder Prismen, ll. in A., Ä., wl. in W.), erhalten aus Tribenzylphosphat mittels h. konz. Kalilauge. d. *Tribenzylphosphat*, $PO_4(C_7H_7)_3$ (F. 64°, Prismen, l. in A., Ä. etc., unl. in W. e. *Phosphorsaures Äthyldimethyl*, $PO_4.C_2H_5(CH_3)_2$ (K. 203,3°, D°. 1,1752, Fl.), erhalten aus $PO_4C_2H_5Ag_2$ und CH_3J; liefert bei Verseifung mit Barytwasser äthylmethylphosphorsaures Barium u. Methylalkohol. Bei der Verseifung eines neutralen Phosphorsäureesters wird eines der drei Alkyle leicht, die beiden anderen sehr schwer oder vielleicht überhaupt gar nicht durch Basen in Lsgg. abgespalten, so daſs vielleicht ein Alkyl anders gebunden ist, als die beiden anderen. f. *Phosphorsaures Methyldiäthyl*, $PO_4.CH_3(C_2H_5)_2$ (K. 208,2° bei 759,7 mm, D°. 1,1282, wasserhelle Fl.), erhalten aus $PO_4CH_3Ag_2 + 2C_2H_5J$ u. aus $PO_4(C_2H_5)_2Ag + CH_3J$, liefert mit Barytwasser methyläthylphosphorsaures Barium, $PO_4.CH_3.C_2H_5H$ u. Äthylalkohol. g. *Phosphorsaures Methyldibenzyl*, $PO_4.CH_3(C_7H_7)_2$ (D°. 1,2005, braungelbe Fl.), erhalten aus methylphosphorsaurem Silber und Chlorbenzyl, wird durch höchst konz. h. Kalilauge verseift. Das Verseifungsprod. in das Bariumsalz (Nadeln) umgewandelt u. letzteres mit HCl versetzt, läſst Dibenzylphosphorsäure, $PO_4(C_7H_7)_2H$, ausscheiden. (A. **262**. 196—219. 14/2. [18/12. 90.] Königsberg. Chem. Univ.-Laborat.) WACHTER.

H. N. Warren, *Eine verbesserte Methode der Verseifung von Talg zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von dessen Fettsäuren.* Um vollständige Verseifung von Fett zu erzielen, ohne A. anwenden zu müssen, benutzt der Vf. ein Gemisch von gleichen Teilen Ätzkali u. Ätznatron in wss. Lsg. Die vollständige Verseifung erfolgt darin durch etwa 10 Min. langes Kochen. (ChN. **63**. 143.) BODLÄNDER.

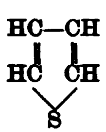
G. Beringer, *Bromoform.* Der Vf. stellt Bromoform dar durch Eintragen von Brom in ein auf 45—50° erwärmtes Gemisch von Kalkmilch mit Aceton u. Destillation des durch Kalkmilch deutlich alkalisch gemachten Reaktionsprod. Das Bromoform befindet sich im ersten Teile des Destillates; es wird mit W. gewaschen, nach Behandlung mit $CaCl_2$ nochmals destilliert, u. der bei 143—148° übergehende Anteil wird der Kälte ausgesetzt. Bei 6° bilden sich Krystalle, die wahrscheinlich aus vollkommen reinem Bromoform bestehen u. von der Fl. getrennt werden. D^{15}. des Präparates ist 2,900, K. 147—148°. Für medizinische Verwendung muſs Bromoform eine farblose Fl. von charakteristischem Geruche u. sehr süſsem Geschmacke sein. Die Dämpfe dürfen Augen- u. Nasenschleimhäute nicht reizen, beim Schütteln mit H_2SO_4 darf keine der beiden Fll. gefärbt werden, Kalilauge darf keine Fällung hervorrufen, W. keine HBr aufnehmen, ammoniakalische Silberlsg. auch nach längerem Stehen keinen Silberspiegel bilden. (AmPh. **63**. 80; ChZ. **15**. Rep. 78.) BODLÄNDER.

M. Frenkel, *Über Spermin.* Vf. giebt, anknüpfend an die neueste Mitteilung PÖHL's (**91**. I. 531), eine kurze Geschichte der Sperminfrage, welche beweisen soll, daſs PÖHL in seiner ersten Arbeit (**91**. I. 465) unter Spermin einen Körper be-

schrieben habe, welcher mit dem Spermin der neuesten Publikation, obwohl beide nach derselben Methode dargestellt sein sollen, nur den Namen gemein habe. In der letzten Arbeit PÖHL's sieht Vf. nur ein Zugeständnis, daſs PÖHL die SCHREINER'sche Base nicht zu isolieren vermochte und einem unreinen Extrakte den Namen Spermin beilegte. Vf. beruft sich auf die von ihm veröffentlichten Analysen der 1- u. 2%-ig. Sperminhydrochloridlsgg. u. die Arbeiten von AL. JÜRGEN's (**91.** I. 193), BEILSTEIN, TRAPP u. DIANIN, welche letzteren bekanntlich feststellten, daſs in den PÖHL'schen Präparaten Spermin überhaupt nicht nachweisbar sei. — Den Angriffen FRENKEL's, BEILSTEIN's, JÜRGEN's u. a. gegenüber beruft sich PÖHL (nach eingeg. Sep. aus Petersburger Tagesblättern) auf das Urteil D. MENDELEJEW's, welchem SCHREINER, der Entdecker des Spermins, bestätigt hat, daſs das ihm eingesandte PÖHL'sche Präparat ein bestimmtes Salz des „Spermins" enthält. Fürst TARCHANOW stützt sich betr. des chemischen Wertes des Spermins auf MENDELEJEW u. kommt auf Grund zahlreicher Tierverss. zu dem Schlusse, daſs PÖHL's Spermin nicht nur dem Biologen, sondern auch dem Arzt hohes Interesse bietet. (ChZ. **15.** 374.) HEFELM.

Albert Colson, *Desaggregation der neutralen Aminsalze der fetten Reihe.* Ein Salz, bestehend aus einer starken Base u. einer schwachen Säure oder umgekehrt, dissociiert sich, sobald man es in Berührung mit W. bringt. BERTHELOT hat gefunden, daſs die Dissociation dieser Salze mit der Temperatur, der Konzentration der Fl. u. der Ggw. eines Überschusses von Base oder Säure schwankt. Vf. zeigt durch den Versuch, daſs Salze, bestehend aus einer starken Säure u. einer starken Base sich in Berührung mit W. ebenso verhalten, wie die von BERTHELOT untersuchten Salze. Die Salze, welche aus Aminen (Diisobutylamin u. Triäthylamin) bestehen, die durch Säuren gerötetes Lackmuspapier bläuen können, werden selbst bei 50° deutlich durch W. dissociiert, u. ihre Desaggregation wird durch dieselben Gesetzmäſsigkeiten beherrscht, welche BERTHELOT für die schwachen Salze festgestellt hat. (Cr. **112.** 619—22. [27/3.*].) SACHSSE.

Gaetano Minunni, *Thiophen.* Die von MEYER für das Thiophen aufgestellte beistehende Formel ist zwar noch nicht sicher bewiesen, ist aber doch sehr wahrscheinlich.



Unmöglich wäre es aber doch nicht, daſs in dem Thiophen die Gruppe =C=S existierte, obwohl viele Thatsachen, darunter die Indifferenz des Thiophens gegen Phenylhydrazin, gegen die Auffassung des Thiophens als Thioketon sprechen würden. In der Abhandlung von MEYER über das Thiophen hat Vf. keine Angaben gefunden über die Art, wie derselbe Thiophen u. Phenylhydrazin hat einwirken lassen. In der Meinung, daſs dies, wie gewöhnlich, in Lsg. geschehen wäre, versuchte Vf. die Einw. beider Substanzen durch direktes Erwärmen u. ohne Anwendung von Lösungsmitteln. Der Erfolg war indessen auch hier negativ, denn auch unter diesen Verhältnissen reagieren beide Substanzen nicht aufeinander. Dabei stellte sich indessen eine andere Thatsache heraus. Das angewandte u. nach der Methode von VOLHARD u. ERDMANN dargestellte Thiophen gab nämlich unter gewissen Umständen mit Phenylhydrazin eine krystallinische Substanz, welche mit dem phenylsulfocarbazinsaurem Phenylhydrazin von FISCHER, $(C_6H_5N_2H_3)_2CS_2$, identisch war. Die Bildung dieser Verb. beweist, daſs das synthetische Thiophen konstant Schwefelkohlenstoff enthält, dessen Menge ungefähr 0,5% ausmachte. Bei dieser Gelegenheit wurde noch eine andere Beobachtung gemacht. Als Vf. in eine Lsg. des erwähnten Phenylsulfocarzinats Sauerstoff einleitete, fand eine H_2S-Entwickelung statt, u. es bildete sich Diphenylsulfocarbazid, $(C_6H_5N_2H_2)_2CS$, welches FISCHER durch Erwärmen des Phenylsulfocarbazinates erhalten hat. Wahrscheinlich bildet sich bei der Einw. des Sauerstoffes zunächst ein Aditionsprod., welches sich sofort in Diphenylsulfocarbazid, H_2S u. Sauerstoff wieder spaltet. Zu Gunsten dieser An-

sicht spricht der Umstand, dafs beim Einleiten des O in die sd. Lsg. des Phenylsulfocarbazinates keine H_2S-Entwickelung eintritt. Die höhere Temperatur verhindert augenscheinlich die Entstehung des Additionsprod. (Gz. **21**. 143—48. 27/3. Palermo. Chem. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

O. Wallach, *Über die Rubeanwasserstoffsäure*. Um zu entscheiden, ob der Rubeanwasserstoffsäure die ihr von WÖHLER gegebene Formel I oder die Formel II, welche jedenfalls deren Natriumsalze zugeschrieben werden mufs, zukommt, stellte der Vf. durch Erwärmen der Säure mit alkoh. Lsgg. primärer Amine Amidoverbb. dar, die sich als identisch erwiesen mit den Körpern, die aus den entsprechenden substituierten Oxamiden durch Behandlung mit Schwefelphosphor, also durch Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel erhalten wurden, u. auch mit den Thioxamiden, die der Vf. früher (B. **12**. 1063) gemeinsam mit PIRATH durch Einw. von H_2S auf Amidchloride dargestellt hatte, die aus den Oxamiden durch Austausch von Sauerstoff gegen Chlor gebildet werden. Sie besitzen also die Formel III und die Säure, Formel I.

I II III IV

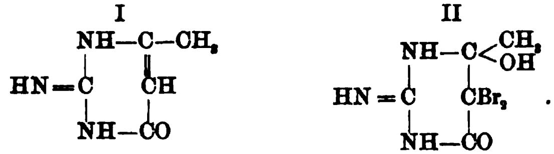


Dibenzylthioxamid, $\begin{matrix}CSNH.CH_2.C_6H_5\\CSNH.CH_2.C_6H_5\end{matrix}$, wurde aus Rubeanwasserstoffsäure und Benzylamin, u. aufserdem durch mäfsiges Erhitzen von Dibenzyloxamid mit Phosphorpentasulfid in identischen, bei 115° schm. Präparaten erhalten. Mit Alkalien bildet es Salze, die durch CO_2 zerlegt werden. *Dimethylthioxamid* hat F. 140°, *Diäthylthioxamid* F. 58°, u. beide sind aus Rubeanwasserstoffsäure u. Methyl-, resp. Äthylamin dargestellt, identisch mit den aus den Amidchloriden bereiteten Präparaten. *Diamylthioxamid* hat F. 60°.

Wirkliche *Isothioxamide* der Formel IV wurden durch Umsetzung der Natriumsalze der Thioxamide mit Halogenalkylen dargestellt. Aus Dimethylthioxamid, Natriumäthylat u. Propylchlorid entsteht *Isodimethyldipropylthioxamid*, ein im luftverdünnten Raume bei 170—175° übergehendes hellgelbes Öl; *Isotetraäthylthioxamid* destilliert im luftverdünnten Raume bei 126—129°. (A. **262**. 354—64. Göttingen.) BODLÄNDER.

Julius Jäger, *Über die Kondensation von Guanidin mit β-Ketonsäureestern*. Bei der Kondensation von Guanidincarbonat mit Acetessigester durch Erhitzung mit A. auf dem Wasserbade entsteht die als *Imidomethyluracil* bezeichnete Verb. der Konstitution I, F. 270°, des Chlorhydrates, $C_5H_7N_3O.HCl$, 295°, des sauren Sulfates, 180°, des Nitrates, 120°. Bei Erwärmung mit überschüssigem Brom in Ggw. von W. entsteht ein *Dibromoxyimidomethyluracil*, Formel II, F. 160°, welches bei Erwärmung mit A. die Elemente der unterbromigen Säure abspaltet u. in *Bromimidomethyluracil*, $C_5H_6BrN_3O$, übergeht; letzteres entsteht direkt bei Einw. wasserfreien Broms auf Imidomethyluracil.

I II



Durch Einw. von Jodmethyl wird ein H-Atom, welches sich an einem N-Atom befindet, durch die CH_3-Gruppe ersetzt, u. es entsteht *Methylimidomethyluracil*, F. 312°,

dessen salzsaures Salz mit einem Molekül W. krystallisiert u. F. 130° hat, während das neutrale Sulfat bei 270° schm. Dafs die CH_3-Gruppe an Stickstoff gebunden ist, geht daraus hervor, dafs die Base mit Barythydrat reichlich Methylamin bildet u. dafs sie von dem aus Methylacetessigester u. Guanidin entstehenden *Imidodimethyluracil* ganz verschieden ist. Letzteres hat F. 320°, sein saures Sulfat schm. bei 265°, das Nitrat bei 200°. Mit Dimethylacetessigester bildet Guanidin ein unbeständiges Kondensationsprod., mit Benzoylessigester *Imidophenyluracil*, $C_{10}H_9N_3O$, F. 294°. (A. **262**. 365—72. Lab. von BEHREND.) BODLÄNDER.

Giacomo Bertoni, *Neue Reihe von Nitroderivaten des Triphenylmethans und seiner Homologen.* I. *m-Nitrophenyldiorcinmethan.* Man schm. wasserfreies Orcin u. m-Nitrobenzaldehyd zusammen u. läfst auf die Schmelze Schwefelsäure einwirken, wobei unter lebhafter Wärmeentwickelung eine amorphe M. entsteht. Aus derselben läfst sich eine ebenfalls amorphe Substanz isolieren von der Farbe des Schwefelmangans, welche an Luft u. Licht sich etwas bräunt, bei 241° weich wird u. sich dann, ohne zu schmelzen, bald zers. Sie ist l. in Ä., Essigsäure u. Alkalien und wird aus der alkal. Lsg. durch alle Säuren, auch durch CO_2, wieder unverändert gefällt. Die Zus. ist $C_{21}H_{19}NO$, oder aufgelöst in Formel I.

II. *m-Nitrophenyldiphlorogluein.* Man erhält diese Verb., indem man in entwässertes u. geschmolzenes Phloroglucin m-Nitrobenzaldehyd einträgt. Das Prod. ist ebenfalls amorph u. hat keinen bestimmten F. Zus. $C_{19}H_{15}NO_8$ oder Formel II.

$$\text{I}\quad CH\begin{cases}C_6H_2.CH_3.(OH)_2\\C_6H_4.NO_2\\C_6H_2.CH_3(OH)_2\end{cases}\qquad\qquad \text{II}\quad CH\begin{cases}C_6H_2(OH)_3\\C_6H_4.NO_2\\C_6H_2(OH)_3\end{cases}.$$

(Gz. **21**. 167—74. 27/3. Livorno. Chem.-techn. Lab. d. Marine-Akad.) SACHSSE.

G. de Varda u. **M. Zenoni**, *Kondensationsprodukte des m-Nitrobenzaldehyds mit Phenol und Resorcin.* Man schm. 2 Mol. Phenol mit 1 Mol. des m-Nitrobenzaldehyds zusammen u. fügt langsam eine hinreichende Menge Schwefelsäure, (H_2SO_4 + $2H_2O$), hinzu. Das amorphe Prod. hat die Zus. $C_{19}H_{15}NO_4$ (I) u. wird als *m-Nitro-p-dioxytriphenylmethan* bezeichnet. Die Verb. schm. bei 59—60°. In ähnlicher Weise entsteht durch Zusammenschmelzen von Resorcin mit m-Nitrobenzaldehyd das *m-Nitrophenyldiresorcinmethan*, $C_{19}H_{15}NO_6$ (II), ebenfalls amorph und bei 97—100° schmelzbar.

$$\text{I}\quad CH\begin{cases}C_6H_4.NO_2\\C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH\end{cases}\qquad\qquad \text{II}\quad CH\begin{cases}C_6H_4.NO_2\\C_6H_3(OH)_2\\C_6H_3(OH)_2\end{cases}.$$

(Gz. **21**. 174—83. 27/3. Livorno. Chem.-techn. Lab. d. Marine-Akad.) SACHSSE.

Giovanni de Varda, *Wirkung des Lichtes auf Anethol.* Vf. hat durch Polymerisation des Anethols unter Einw. des Lichtes eine neue Verb. erhalten, welche er *Photoanethol* nennt. Man setzt Anethol in einem geschlossenen Gefäfse drei Monate lang den direkten Sonnenstrahlen aus. Die geschm. M. nimmt eine gelbliche Farbe an, behält den Geruch u. Geschmack des Anethols, erstarrt aber erst zwischen —5° u. —6° zu anetholähnlichen Krystallen. Bei der fraktionierten Dest. der Fl. geht zunächst unverändertes Anethol über, die späteren Fraktionen erstarren krystallinisch, die Krystalle werden durch Umkrystallisieren aus sd. A. gereinigt. Die Krystalle sind klein, tafelförmig u. von Perlmutterglanz, unl. in W., wl. in Ä. u. anderen Lösungsmitteln, haben keinen Geruch oder Geschmack, sind flüchtig, nachdem sie vorher geschmolzen sind u. sind optisch inaktiv. In konz. Schwefels. l. sich die Krystalle schwierig, die Lsg. sieht rötlich violett aus, in Kali- u. Natronlauge sind sie unl. F. 207°. Zus. $C_{10}H_{12}O$, also dieselbe, wie die des Anethols. Es handelt sich

also jedenfalls um ein Polymeres des Anethols, von welchem bereits vier polymere Verbb. bekannt sind. Um hierüber Gewifsheit zu erhalten, benutzte Vf. die Rk. der Nitroaldehyde auf Phenol u. stellte zunächst durch Schmelzen von m-Nitrobenzaldehyd mit Anethol unter Zusatz von etwas Schwefelsäure das *m-Nitrophenyldianetholmethan*, $CH{\diagup C_6H_4NO_2 \atop {-C_6H_3.OCH_3.C_3H_5 \atop \diagdown C_6H_3.OCH_3.C_3H_5}}$, dar. Diese Verb. stellt ein hellgelbes, amorphes Pulver dar, welches bei 165—170° schm. Macht man denselben Versuch mit dem bei 207° schm. Prod., so erhält man eine Verb. von denselben Eigenschaften, u. daraus folgt, dafs die durch Einw. des Lichtes auf das Anethol entstandene Verb. ein Polymeres desselben ist, von welchem man allerdings die Anzahl der Moleküle aus diesem Versuche nicht kennen lernt. (Gz. **21**. 183—88. 27/3. Livorno. Chem. Lab. der Marine-Akad.) SACHSSE.

G. A. Barbaglia u. **A. Marquardt**, *Einwirkung von Schwefel auf Aldehyde.* BARBAGLIA hat in drei früheren Mitteilungen (**80**. 649; **87**. 144; **88**. 889) gezeigt, dafs Schwefel auf Valeraldehyd beim Erhitzen auf 150° zunächst nach der Gleichung

$$4(C_5H_{10}O) + S_2 = 2(C_5H_{10}S) + 2(C_5H_{10}O_2)$$

einwirkt. Erhöht man die Temperatur auf 220°, so bleibt bei hinreichenden Mengen von Schwefel die Rk. nicht hierbei stehen, sondern geht nach $C_5H_{10}S + 2S_2 = C_5H_6S_2 + 2H_2S$ weiter. Die zweite Phase der Rk. ist sonach durch H_2S-Entwickelung charakterisiert u. das entstehende Prod. mufs $CH_2—CH—CH—CH—CHS$ (mit je einem S-Atom zwischen CH_2 und CH sowie zwischen CH und CH) formuliert werden. In derselben Weise verhalten sich auch, wie BARBAGLIA in den zitierten Abhandlungen nachgewiesen, Propionaldehyd u. Isobutylaldehyd. Dieselben Unterss. wurden dann auf BARBAGLIA's Veranlassung von GAZZARINI (**88**. 781. 1062) mit Benzaldehyd fortgesetzt, der indes die Arbeit äufserer Verhältnisse wegen nicht zum Abschlusse bringen konnte. Vff. haben daher die Unters. des Verhaltens des Schwefels gegen Benzaldehyd wieder aufgenommen. Schwefel u. Benzaldehyd wurden in passenden Mengenverhältnissen 36 Stdn. auf ca. 180° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwich nur wenig H_2S. Die Hauptprodd. der Rk. waren Stilben, Benzoësäure u. Schwefel. Es fragt sich nun, auf welchem Wege diese Substanzen aus dem Aldehyd entstehen konnten. Da dasselbe durch Wärme allein diese Zers. nicht erleidet, da andererseits der Schwefel fast in der angewandten Menge wiedergefunden wird, so müfste derselbe etwa eine katalytische Wirkung ausüben. Indes liefs sich doch unter den Prodd. der Rk. auch eine Substanz nachweisen, welche alle Eigenschaften des von BAUMANN u. FROMM (**89**. II. 969) dargestellten Thiobenzaldehydes besafs. Dieses Thioaldehyd zerfällt durch Einwirkung von Wärme in Schwefel und Stilben. Die Rk. von Schwefel auf Benzaldehyd verläuft also in zwei Phasen. Zuerst entsteht analog wie bei Anwendung von Valeraldehyd das Thiobenzaldehyd u. Benzoësäure. Ersteres zerfällt dann weiter in Stilben u. Schwefel:

$$4C_6H_5.CHO + S_2 = 2C_6H_5.CHS + 2C_6H_5.COOH$$
$$C_6H_5—CHS + C_6H_5.CHS = C_6H_5—CH{=}CH—C_6H_5 + S_2.$$

(Gz. **21**. 195—204. 27/3. [Sept. 1890.] Pisa. Chem.-pharm. Laborat. der Universität.) SACHSSE.

Ferd. Tiemann, *Über eine Darstellung von o-Chloranisaldehyd aus p-Nitrotoluol.* LANDSBERG glaubte (**87**. 75) durch Ausgehen von WACHENDORFF's *Chlor-p-nitrotoluol*, das er als *p-Nitro-m-chlortoluol* betrachtete, zum *p-Nitro-m-methoxybenzaldehyd* gelangt zu sein, indem er erst durch Bromieren p-Nitro-m-chlorbenzylbromid, aus diesem durch Kochen mit Bleinitratlsg. p-Nitro-m-chlorbenzaldehyd u.

daraus beim Digerieren mit Natriummethylatlsg. einen bei 62—63° schm. Körper erhielt, der mit dem nach dem ULRICH'schen Verfahren dargestellten p-Nitro-m-methoxybenzaldehyd identisch zu sein schien. Auch RIECHE (**89.** II. 792) erhielt auf dem nämlichen Wege denselben Körper. Beide übersahen aber, daſs das Prod. *Chlor* enthält u. daſs dasselbe, wiewohl dem ULRICH'schen Körper sehr ähnlich, dennoch keineswegs damit identisch ist. Wie des Vfs. neuere Unterss. ergeben, ist der bei 62—63° schm. Körper *o-Chloranisaldehyd*, gemengt mit etwa 2—3°/₀ *p-Nitro-o-chlorbenzaldehyd;* das WACHENDORFF'sche Chlor-p-nitrotoluol ist in Wirklichkeit *p-Nitro-o-chlortoluol.*

Das WACHENDORFF'sche p-Nitro-o-chlortoluol, F. 65°, geht durch Bromieren in p-Nitro-o-chlorbenzylbromid, F. 49—50°, u. dieses durch Kochen mit Bleinitrat in p-Nitro-o-chlorbenzaldehyd, F. 79°, über. Oxydiert man die drei Verbb. mit Permanganat, so entsteht aus allen die nämliche *p-Nitro-o-chlorbenzoësäure*, F. 138—139°; durch Reduktion mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lsg. entsteht aus dieser *p-Amido-o-chlorbenzoësäure*, F. 214,5°, welche, in alkoh. Lsg. mit Natriumnitrit erwärmt, *o-Chlorbenzoësäure*, F. 137°, bildet. Hierdurch ist der Nachweis geliefert, daſs das Chloratom in der p-Nitrochlorbenzoësäure die o-Stellung zur Carboxylgruppe einnimmt, u. daſs demnach auch die drei Körper, aus denen sich die Säure durch Oxydation bildete, o-Chlorverbb. sind. Bei der Behandlung des p-Nitro-o-chlorbenzaldehyds mit Natriummethylat entsteht der bei 62—63° schm. Körper, der 20,58°/₀ Chlor enthält u. sich durch zahlreiche Analysen als ein nicht weiter trennbares Gemenge von 97—98°/₀ *o-Chloranisaldehyd* mit 2—3°/₀ *p-Nitro-o-chloranisaldehyd* erwies. Das *Oxim* des o-Chloranisaldehyds hat F. 93°, das *Phenylhydrazin* F. 103°. Bei der Oxydation des o-Chloranisaldehyds entsteht *o-Chloranissäure*, F. 208°, welche sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verd. A. von der in geringen Mengen beigemengten nitrierten Säure trennen lieſs. Die nicht nitrierte Säure geht bei Reduktion mit Natriumamalgam in *Anissäure*, F. 181°, über. (B. **24.** 699—713. 9/3.)

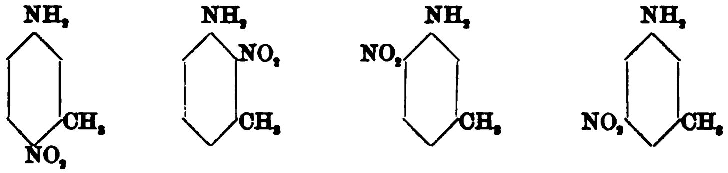
BODLÄNDER.

Giuseppe Lustig, *Synthese aromatischer Merkaptane.* Die Untersuchung LEUCKARTS (**90.** I. 758) über die Einw. von Schwefelverbb., in welchen der Schwefel mit einem positiven u. einem negativen Radikale verbunden ist, auf Diazoverbb. haben unter Anwendung von Kaliumxanthogenat, KS—CS—OC_2H_5, auf Umwegen zu Thiophenolen geführt. Infolge dieser Thatsache schien es dem Vf. von Interesse, zu prüfen, ob man nicht durch Einw. des roten sulfokohlensauren Kalis, KS—CS—OH, auf Diazosalze die Thiophenole leichter u. einfacher erhalten könne. Das rote Sulfocarbonat erhält man leicht, indem man gepulvertes Kali mit Schwefelkohlenstoff behandelt u. das Gemisch einige Tage am Rückfluſskühler schwach erwärmt. Das Kali färbt sich nach u. nach intensiv rot. Ist dieser Punkt erreicht, so gieſst man den Schwefelkohlenstoff ab, l. das Salz in W. u. erwärmt die Lsg. auf dem Wasserbade, bis aller freier Schwefelkohlenstoff verschwunden ist. Zu der erwärmten Lsg. setzt man nach u. nach Diazobenzolchlorid, wobei sich zunächst eine gelbe Substanz bildet, die sich unter N-Entwickelung zu einem Öle zers. Das ölige Prod. konnte nicht näher untersucht u. analysiert werden, weil es sich leicht in Thiophenol u. Phenylsulfid zers. Kocht man dasselbe mit alkoh. oder wss. Kali, so bildet sich direkt das Kaliumsalz des Thiophenols unter Entwickelung von Kohlenstoffoxysulfid. Da es nicht gelungen war, die Konstitution des Äthers, welcher durch Einwirkung des roten Sulfocarbonates auf Diazobenzolchlorid entsteht, zu erforschen, so versuchte Vf. weiter, mit anderen Diazoverbb. ein beständigeres Prod. zu erhalten. Das p-Monoacetylphenylendiamin, $(NH)_2.C_6H_4(NHC_2H_3O)$, wurde in der gewöhnlichen Weise in das Diazoderivat verwandelt u. dieses mit dem Sulfocarbonat behandelt. Auch hier bildet sich sofort ein hellgelber Nd., der bald unter N-Entwickelung dunkler wird u. sich zu einer braunen, schwammigen M. zusammenballt. Verseift man diese

Substanz mit alkoh. Kali, so erhält man das p-Acetamidophenyldisulfid, $[C_6H_4(NHCO.CH_3)S]_2$ (F. 213—214°) (vergl. **90.** I. 758), und Dithiophenylamin. (Gz. **21.** 213—16. 27/3.) SACHSSE.

E. Nölting u. L. Stöcklin, *Nitrierung einiger aromatischer Amine.* Im Anschlusse an frühere Unterss. über Nitrierung von Basen in konzentrierter Schwefelsäure sind noch die folgenden Verss. ausgeführt worden. *m-Toluidin* (32 g) wurde in derselben Menge Eisessig gel., in 640 g Schwefelsäure von 66° B. eingegossen und im Kältegemische mit 30 g Salpetersäure von 63%, gelöst in 60 g Schwefelsäure, nitriert. Es entsteht ein Gemisch von Nitrotoluidinen, in welchem das bei 138° schm. überwiegt. (BEILSTEIN u. KUHLBERG geben 132—134° an.) Bei der Reduktion erhielten Vff. p-Toluylendiamin. Das Nitrotoluidin hat demnach die Formel I u. nicht II, welche ihm bis jetzt zugeschrieben wurde, diese letztere kommt dem bei 53° schm. Derivate zu. Aufser der Verb. I können sich theoretisch beim Nitrieren des m-Toluidins drei andere, II, III u. IV, bilden:

I II III IV



Die Unters. zeigte, dafs sich neben dem Hauptprod. I noch die beiden o-Toluidine II u. III, F. 53° u. 109°, in geringerer Menge bilden. Das m-Derivat IV konnte, wenn es sich überhaupt gebildet hat, nur in Spuren vorhanden sein. Das m-Toluidin verhält sich also anders, wie das o- u. p-Toluidin, indem es als Hauptprod. das p- u. als Nebenprod. ein Gemisch der beiden o-Nitroderivate giebt, während die letzteren unter den gleichen Bedingungen ausschliefslich die m-Nitroderivate liefern.

v-o-Xylidin, $C_6H_3(NH_2)^1(CH_3)_2^{2.3}$. Durch Nitrierung wurde ein Gemisch von gelben u. rötlichen Nadeln erhalten, von welchen die ersteren bei 113—114°, die letzteren bei 64—65° schm. Die aus denselben durch Reduktion erhaltenen Diamine erwiesen sich als der p-, resp. der o-Reihe angehörig, also auch hier tritt die Gruppe in p- u. o- u. nicht in m-Stellung zur Amidogruppe. *a-o-Xylidin*, $C_6H_3(NH_2)^1(CH_3)_2^{3.4}$. Das Prod. der Nitrierung bestand aus rotgelben Nadeln, F. 136—137°, u. aus bräunlichen Nadeln, F. ca. 80°. Bei der Reduktion wurde m-, resp. o-Diamin erhalten. *o-m-Xylidin*, $C_6H_3(NH_2)^1(CH_3)_2^{2.6}$. Man erhält durch Nitrierung lange, schwefelgelbe Nadeln, F. 81—82°, ohne Spur einer isomeren Verb. Die Acetylverb. bildet weifse, bei 170° schm. Nadeln. Durch Nitrierung des Acet-v-m-xylidins erhält man ausschliefslich dieselbe Acetverb., bei der Entacetylierung liefert sie das bei 81—82° schm. Nitroxylidin. Letzteres ergab bei der Reduktion ein m-Diamin, die Konstitution desselben ist also 1,2,6,3 ($NH_2.CH_3.CH_3.NO_2$). Nitriert man das benachbarte Acetxylid, so erhält man eine aus A. in weifsen Nadeln krystallisierende Dinitroverb., F. 225—226°. Durch Verseifung derselben mit rauchender HCl erhält man ein Dinitroxylidin, F. 177°.

Mesidin, $C_6H_2(NH_2)^1(CH_3)_3^{2.4.6}$. Durch Nitrierung erhält man gelbe, bei 73 bis 74° schm. Nadeln. Das Prod. ist mit dem von anderen Autoren dargestellten Mononitromesidin identisch. Führt man die Nitrierung mit gröfseren Mengen Salpetersäure aus, so erhält man das Dinitromesidin von FITTIG u. LADENBURG. *Pseudocumidin*, $C_6H_2(NH_2)^1(CH_3)_3^{2.4.5}$. Die Nitrierung ist hier mit ganz besonderen Schwierigkeiten verbunden, es bilden sich gleichzeitig die zwei isomeren Nitrocumidine, F. 46° u. 137°. *Isoduridin*, $C_6H(NH_2)^1(CH_3)_4^{2.3.4.6}$. Die Base mufs ebenfalls mit grofser Vorsicht nitriert werden. Es scheint, dafs allgemein zwei benachbarte Methylgruppen

in m u. p zur Amidogruppe die Base sehr empfindlich gegen die Einw. der Salpetersäure machen. Das Nitroisoduridin krystallisiert aus A. in gelbbraunen Blättchen, die bei 87—88° schm. (B. **24**. 564—72. 9/3. Mülhausen. Chemieschule.) SACHSSE.

O. Wallach, *Über einige neue Derivate des Amylennitrosates. Dritte Abhandl.* (vergl. **87**. 1372 u. **89**. I. 130.) I. Tl. gemeinsam mit **J. Wahl**. Durch gelindes Erwärmen von Amylennitrosochlorid mit alkoh. NH_3 entsteht nach der Gleichung:

$$C_5H_{10}NOCl + 2NH_3 = C_5H_{10}NO.NH_2 + NH_4Cl$$

Amylennitrolamin, F. 99—100°, K. 218—220°; das Chlorhydrat hat F. 186—187° unter Zers. Durch Behandlung des Nitrolamins mit Benzoylchlorid in alkal. Lsg. entsteht *Dibenzoylnitrolamin*, F. 142—143°, unl. in W. u. Alkalien, in welchem die eine der beiden Benzoylgruppen in die NH_2-, die andere in die NOH-Gruppe eingetreten ist. Durch Kochen desselben mit alkoh. Kali wird *Monobenzoylamylennitrolamin*, $(CH_3)_2C(NHCO.C_6H_5)\underset{NOH}{C}—CH_3$, F. 184—185°, gebildet, aus welchem durch Erhitzung mit verd. H_2SO_4 das *Benzoylamylenketoamin*, $(CH_3)_2C(NHCO.C_6H_5)CO.CH_3$, entsteht.

Amylenketoanilid tritt mit Phenylhydrazin zu der bei 96—97° schm. Verb. $(CH_3)_2\underset{NH.C_6H_5}{C}\text{———}\underset{N-NHC_6H_5}{C}.CH_3$ zusammen. Aus Amylennitrosat u. α-Naphtylamin bildet sich *Amylennitrol-α-naphtylamin*, F. 173—174°, aus Amylennitrosat und o-Amidochinolin *Amylennitrol-o-amidochinolin*, F. 153—154°.

II. Tl. gemeinsam mit **P. Engels**. Erhitzt man Amylennitrosat mit Natriumäthylat, so wird ein Molekül HNO_3 aus dem Nitrosat entfernt u. es entsteht ein ungesättigtes Oxim der Formel $CH_2:C(CH_3).C(NOH)CH_3$. Dasselbe tritt aber bei der Rk. in vier verschiedenen Modifikationen auf, als α-, β- u. γ-Oxim vom F. resp. 45°, 68° u. 111°, u. als ein nicht erstarrendes Öl. Das letztere ist ein Gemisch von α- u. β-Oxim, die drei anderen stehen zueinander im Verhältnisse der Polymerie. Das α-Oxim hat K_{55}. 83—84°, seine DD. ist 3,53, was zu der einfachen Formel C_5H_9NO führt; die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung u. der Siedepunktserhöhung bestätigte dieselbe Molekulargröße. Der Körper l. sich unter Bild. eines Natronsalzes in Natronlauge u. giebt in alkal. Lsg. mit Benzoylchlorid die Benzoylverbindung $C_5H_8NO.CO.C_6H_5$, F. 68—69°. Mit Brom entsteht das Additionsprod. $C_5H_9NOBr_2$, F. 58°. Durch Erhitzen des α-Oxims mit verd. H_2SO_4 wird Hydroxylamin abgestoßen u. das Oxim in das ungesättigte Keton, C_5H_8O, K. 98—102°, verwandelt, welches mit alkal. Hydroxylaminlsg. wieder in α-Oxim übergeht. Dem Oxim kommt die Formel $CH_2:C(CH_3).C(NOH)CH_3$, dem Keton die Formel $CH_2:C(CH_3).CO.CH_3$ zu.

Als Hauptprod. bei der Umsetzung des Amylennitrosats mit Natriumalkoholat bildet sich das β-Oxim; dessen Molekulargewicht ist nach den Ergebnissen der Bestimmung von DD., Gefrierpunktserniedrigung u. Siedepunktserhöhung doppelt so groß, als das des α-Oxims. Bei höherer Temperatur, im Diphenylenamindampfe, geht das β-Oxim in das α-Oxim über, was durch die DD.-Bestimmung u. direkt bewiesen wurde. Mit Brom entsteht das bei 102° schm. Additionsprod. $(C_5H_9NO)_2Br_2$, welches beim Kochen mit alkoh. Kali 1 Mol. HBr abspaltet u. in den Körper $C_{10}H_{17}N_2O_2Br$, F. 87°, übergeht. Eine Benzoylverb. des β-Oxims konnte nicht erhalten werden.

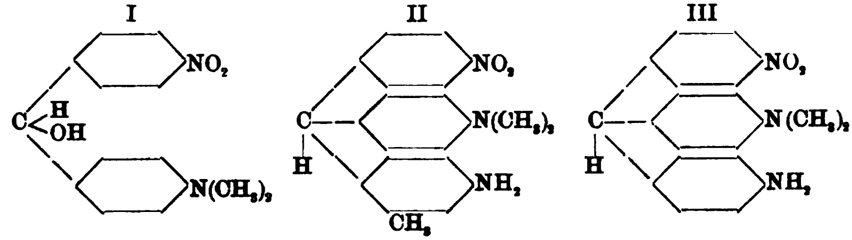
Das γ-Oxim unterscheidet sich außer durch seinen F. auch durch die Schwerflüchtigkeit mit Wasserdampf. Während das α-Oxim einen starken, nicht unangenehmen Geruch besitzt, ist das β-Oxim fast, das γ-Oxim ganz geruchlos. Gefrierpunktserniedrigung u. Siedepunktserhöhung ergaben die dreifache Molekulargröße des α-Oxims, also $(C_5H_9NO)_3$, bei Bestimmung der DD. zeigte sich, daß bei höherer

Temperatur auch das γ-Oxim in α-Oxim übergeht. Dieselbe Umwandlung findet auch bei Behandlung mit mäfsig verd. H_2SO_4 statt. Die angegebene Molekulargröfse des γ-Oxims ergiebt sich übereinstimmend mit den physikalischen Methoden auch durch die Zus. des Bromadditionsprod. $(C_5H_8NO)_2Br_2$, F. 82°, welches durch alkoh. Kali in das Monobromderivat, $C_{15}H_{22}N_3O_3Br$, F. 102°, verwandelt wird. (A. **262**. 324—54. Göttingen.) BODLÄNDER.

E. Nölting, *Farbstoffe der Triphenylmethangruppe.* Die Unters. bezieht sich zunächst auf *Kondensationsprodukte aus p-Nitrodimethylamidobenzhydrol mit m-Toluidin und dessen Derivaten*, die Vf. gemeinsam mit TH. v SKAWINSKY ausführte. Von NÖLTING ist nachgewiesen worden, dafs Triamidotriphenylmethanderivate, in welchen eine Methylgruppe in o-Stellung zum Fundamentalkohlenstoffe u. folglich in m-Stellung zu einer Amidgruppe steht, durch Oxydationsmittel sich in Farbstoffe überführen lassen. Es schien nun interessant, zu untersuchen, wie sich Diamidotriphenylmethanderivate mit derselben Stellung der Methylgruppe verhalten würden. Der Versuch zeigte, dafs dieselben mit Oxydationsmitteln gleichfalls glatt Farbstoffe liefern. Zur Darst. dieser Verbb. wählte Vf. als Ausgangspunkt das p-Nitrodimethylamidobenzhydrol von ALBRECHT (**89.** I. 100) (Formel I), welches sich mit dem m-Toluidin u. dessen Alkylderivaten sehr leicht zu Diamidodiphenylmethanbasen der gewünschten Konstitution kondensieren läfst.

p-Nitrodimethyldiamidodiphenyltolylmethan, durch Einw. von m-Toluidin auf die genannte p-Nitroverb. erhalten, bildet gelbe, bei 169° schm. Nadeln, die in W. unl., in A. wl., in Bzl. leichter l. sind. Zus. $CH.C_6H_4NO_2.C_6H_4N(CH_3)_2.C_6H_3(CH_3)NH_2$. Da bei Benzhydrolkondensationen die Kondensation stets in p-Stellung stattfindet, wenn dieselbe frei ist, so mufs der Base die Konstitutionsformel II zukommen. Durch Oxydation erhält man einen schönen, gelbstichig grünen Farbstoff. Die Ggw. eines Methyls in o-Stellung zum Fundamentalkohlenstoffe hindert also die Oxydation nicht im geringsten. Gleichzeitig zeigt dieser Versuch, dafs schon dimethylierte Diamidotriphenylmethanderivate bei der Oxydation Grün liefern, während unsubstituiertes Diamidodiphenylmethan sich wenig glatt zu einem Violett oxydiert. Gerade so verhält sich auch die Base Formel III:

I II III



aus Nitrobenzhydrol u. Anilin erhalten. Die aus m-Toluidin erhaltene Leukobase giebt mit Acetanhydrid eine Acetylverb., welche durch Oxydation einen orangeroten Farbstoff giebt, der dem Oxydationsprod. des Dimethylmonamidotriphenylmethans ähnlich ist. Durch Acetylieren wird also die Wirkung der zweiten Amidogruppe paralysiert.

Dimethyltriamidodiphenyltolylmethan. Aus der Nitrobase (II der obigen Formeln) durch Reduktion erhalten. $CH.C_6H_4NH_2.C_6H_4N(CH_3)_2.C_6H_3(CH_3)NH_2$, weifse Nädelchen, welche sich an der Luft violett färben, durch Oxydation mit PbO_2 entsteht ein rotstichiges Violett. Durch Kochen mit Acetanhydrid erhält man eine Diacetverb., die, mit PbO_2 oxydiert, keinen gefärbten Körper, mit Chloranil einen violetten Farbstoff giebt.

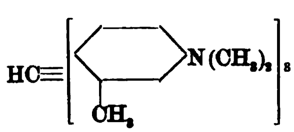
p-Nitrotetramethyldiamidodiphenyltolylmethan, durch Einwirk. von Dimethyl-m-

toluidin auf p-Nitrodimethylamidobenzhydrol, gelbe Blättchen, welche bei 193° schm., Zus. $CH.C_6H_4NO_2.C_6H_4N(CH_3)_2.C_6H_3(CH_3)N(CH_3)_2$. Reduziert man diese Nitroleukobase u. oxydiert das Reduktionsprod. mit PbO_2, so erhält man ein Violett. *p-Nitrodimethyldiäthyldiamidodiphenyltolylmethan*, durch Ersatz des Dimethyltoluidins bei der vorigen Rk. durch Diäthyl-m-toluidin erhalten, gelbe, bei 165—166° schm. Nadeln. $CH.C_6H_4NO_2.C_6H_4N(CH_3)_2.C_6H_3(CH_3)N(C_2H_5)_2$. Sowohl die Nitrobase als das aus derselben erhaltene Reduktionsprod. oxydieren sich glatt zu Farbstoffen, die erstere zu Grün, das letztere zu Violett.

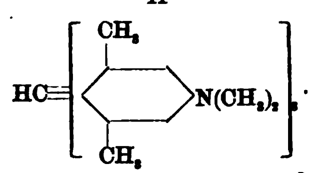
Kondensationsprodukte aus Benzaldehyd und Nitrobenzaldehyden mit dialkylierten m-Toluidinen. *Tetramethyldiamidophenylditolylmethan*, nach dem Verfahren von RIEDEL (B. **13.** 807) aus Benzaldehyd u. Dimethyl-m-toluidin dargestellt. Zus. $CH.C_6H_5.C_6H_3(CH_3)N(CH_3)_2.C_6H_3(CH_3)N(CH_3)_2$. Das Oxydationsprod. der Base färbt grün. *p-Nitrotetramethyldiamidophenylditolylmethan*, bereits von KOCK (**87.** 903) dargestellt, durch Oxydation erhält man ein schönes Grün. *Tetramethyltriamidophenylditolylmethan*, ebenfalls schon von KOCK dargestellt. Durch Oxydation mit PbO_2 u. auch in konz. Lsg. mit Chloranil erhält man einen violetten Farbstoff. Acetyliert man die Amidoleukobase u. oxydiert in der Kälte, so erhält man ein Grün, gerade wie bei dem acetylierten Tetramethyltriamidotriphenylmethan. *p-Nitrotetraäthyldiamidophenylditolylmethan*, aus p-Nitrobenzaldehyd u. Diäthyl-m-toluidin erhalten, gelbe, bei 155° schm. Nadeln. Zus. $CH.C_6H_4NO_2.[C_6H_3(CH_3)N(C_2H_5)_2]_2$, liefert wie die methylierte Base durch Oxydation ein schönes Grün. *m-Nitrotetramethyldiamidophenylditolylmethan*, aus m-Nitrobenzaldehyd u. Dimethyl-m-toluidin erhalten, gelbe, bei 170° schmelzende Nadeln. Zusammensetzung $CH.C_6H_4NO_2.[C_6H_3(CH_3)N(CH_3)_2]_2$, durch Oxydation entsteht ein grüner Farbstoff. *Tetramethyltriamidophenylditolylmethan*, durch Reduktion der vorigen Nitrobase erhalten, weiße, bei 131° schmelzende Nädelchen. Durch Oxydation erhält man einen grünen Farbstoff. *o-Nitrotetramethyldiamidophenylditolylmethan*, aus o-Nitrobenzaldehyd u. Dimethyl-m-toluidin dargestellt, gelbe, bei 146° schm. Nädelchen. Durch Oxydationsmittel in ein bläuliches Grün übergehend. Durch Reduktion erhält man eine Triamidoverb., welche leicht zers. ist. Wird dieselbe aber erst acetyliert u. dann mit PbO_2 oxydiert, so entsteht ein grüner Farbstoff. *Hexamethyltriamidophenylditolylmethan*, durch Kondensation von Dimethyl-p-amidobenzaldehyd mit Dimethyl-m-toluidin erhalten, weiße Flocken von nicht ganz konstantem F. Zus. $CH.C_6H_4N(CH_3)_2.[C_6H_3(CH_3)N(CH_3)_2]_2$. Oxydationsmittel verwandeln die Base in ein schönes Violett.

Kondensationsprodukte aus Orthoameisensäureester mit Dimethyl-m-toluidin und Dimethyl-s-m-xylidin (nach Verss. des Vfs. mit E. TRAUTMANN). *Hexamethyltriamidotritolylmethan.* Zur Darstellung wurde das Dimethyl-m-toluidin benutzt, weiße, bei 190—191° schm. Nadeln. Zus. $CH[C_6H_3(CH_3)N(CH_3)_2]_3$. Nach ihrer Bildung hat die neue Base die Konstitution Formel I (s. u.). Durch Oxydation entsteht ein blauer Farbstoff. Man gewinnt den gleichen Farbstoff, wenn man Dimethyl-m-toluidin mit etwas Chloraluminium u. einer Lsg. von Chlorkohlenoxyd in Toluol auf dem Wasserbade erhitzt. *Hexamethyltriamidotrixylylmethan*, krystallisiert in langen, weißen Nadeln, welche bei 134—135° schm. Zus. $CH[C_6H_2(CH_3)_2N(CH_3)_2]_3$. Konstitution nach Formel II. Durch Oxydationsmittel entsteht ein grüner Farbstoff.

I



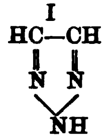
II

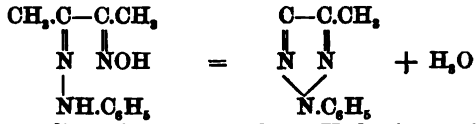


(B. **24.** 553—63. 9/3. Mülhausen. Lab. der Chemieschule.) SACHSSE.

H. v. Pechmann, *Untersuchungen über Osotriazole. Erste Abhandlung. Entstehung (allgemeine), Eigenschaften und Konstitution der Osotriazole.* Aus fünf Atomen bestehende Kohlenstoffstickstoffringe mit zwei doppelten Bindungen lassen sich vom Pyrrol durch Ersatz von Methingruppen durch Stickstoff ableiten. So entstehen durch Ersatz einer Methingruppe Pyrazol und Glyoxalin, durch Ersatz zweier vier isomere Körper, von denen der als *Osotriazol* bezeichnete (Formel I) näher untersucht wurde. Von den Derivaten desselben werden diejenigen, in denen der Imidwasserstoff substituiert ist, als n-Derivate bezeichnet. Einige dieser Körper sind vom Vf. früher (**88.** 1336) beschrieben u. als Osotriazone bezeichnet worden. Derivate des Osotriazols entstehen aus den Osotetrazonen beim Kochen mit Säuren, aus den Phenylosazonen durch Abspaltung von Anilin, aus Hydrazoximen durch innere Anhydridbild., wie z. B. aus dem Phenylhydrazoxim des Diacetyls nach der Gleichung:

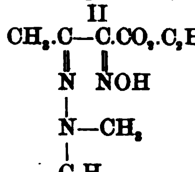
I





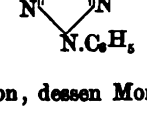
u. aus Hydrazoximen, die sich von sekundären Hydrazinen mit wenigstens einem aliphatischen Reste ableiten unter Austritt von A. Namentlich die beiden letztgenannten Rkk. sprechen für die dem Osotriazol beigelegte Formel. Aufserdem werden für dieselbe geltend gemacht die Beständigkeit der Gruppe C_2N_3 u. die Synthese der Methylphenyltriazolcarbonsäure durch Kochen des Methylphenylhydrazons des Nitrosoacetessigäthers (Formel II) mit Essigsäureanhydrid u. darauffolgender Verseifung mit Natronlauge. Die direkte Synthese sauerstoffhaltiger Derivate des n-Phenylosotriazols gelang auch durch Darst. des Monoacetylderivates des Phenylhydrazons, des Dinitrosoacetons (Pechmann u. Wehsarg, **88.** 1527) u. Destillation oder Kochen desselben mit sehr verd. Sodalsg. Das freie Osotriazol ist eine schwache Säure, seine n-substituierten Derivate haben sehr schwache basische Eigenschaften. Sie lassen sich wie aromatische Substanzen nitrieren, amidieren, sulfurieren, die fetten Seitenketten lassen sich durch Oxydation in Carboxyl überführen. Eine Spaltung des Triazolringes findet nur statt durch Destillation der n-Phenyltriazolcarbonsäure mit Natronkalk oder Kochen der Säure mit Natriumamalgam. (A. **262.** 265—77. München. Lab. der Akad. d. Wiss.) Bodl.

II



A. Jonas u. H. v. Pechmann, *Untersuchungen über Osotriazole. Zweite Abhandlung. Das Methyl-n-phenylosotriazol und seine Derivate.* Aus Acetessigäther wurde *Methylglyoxalphenylhydrazoxim*, $\begin{matrix} HC{=}NOH \\ CH_3{-}C{=}N{-}NH.C_6H_5 \end{matrix}$, F. 134°, u. aus diesem durch Erhitzung mit Essigsäureanhydrid dessen Acetylverb. $C_{11}H_{13}N_3O_2$, F. 163°, dargestellt, die in Natronlauge unl. ist u. demnach den Acetylrest in der Oximidogruppe enthält. Aus der Acetylverb. entsteht beim Erhitzen in verd. Natriumcarbonatlösung *Methyl-n-phenylosotriazol*, Formel I, ein gelbliches Öl vom K_{60}. 149°, K_{760}. 242°, $D^{17}{}_4$. 1,1071. Dieser geht bei Erhitzung mit Salpeterschwefelsäure in das Trinitroderivat, $C_9H_6N_3(NO_2)_3$, F. 138°, über u. bei Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in eine Sulfosäure.

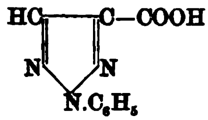
I



Die Gewinnung sauerstoffhaltiger Derivate des n-Phenylosotriazols erfolgt am besten durch successive Überführung des Dinitrosoacetons in sein Phenylhydrazon, dessen Monoacetylverb. und Erhitzung derselben mit verd. Sodalsg. Man

erhält dabei aus 100 g des Hydrazons 10 g *n-Phenylosotriazaldoxim*, 50 g *n-Phenylosotriazolcarbonsäureamid*, wenig *Säurenitril* u. 20 g *n-Phenylosotriazolcarbonsäure*. Die letztere, Formel II, hat F. 191—192°, ihr Kaliumsalz krystallisiert mit 1, ihr Barium- und ihr Kadmiumsalz mit 4 Mol. W., der Methyläther hat F. 89—90° und K. 285—286°, der Äthyläther F. 59°, K. 305—307°. Durch Natriumamalgam wird die Säure in Cyanwasserstoff u. *Phenylhydrazidoessigsäure*, $C_6H_5.NH.NH.CH_2.CO_2H$, F. 159°, gespalten, die mit der von Elbers aus Glyoxylsäurehydrazon bei der Reduktion mit Natriumamalgam erhaltenen Verb. identisch ist.

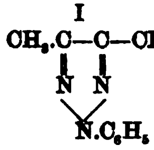
II



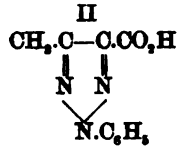
Durch Erhitzen des Silbersalzes der Carbonsäure oder beim Kochen von Glyoxalosotetrazon (**88**. 1336) mit Säuren entsteht *n-Phenylosotriazol*, $C_2N_3H_2.C_6H_5$, ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl vom K_{760}. 223—224°, das leicht durch rauchende HNO_3 in das Mononitroderivat, F. 183—184°, übergeführt wird. Das *Säureamid*, $C_2N_3H(CONH_2).C_6H_5$ hat F. 143,5°, das *n-Phenylosotriazaldoxim*, $C_2N_3H(CH:NOH)C_6H_5$, F. 115°, der daraus durch Erhitzen mit verd. H_2SO_4 erhaltene *n-Phenyltriazaldehyd*, $C_2N_3H(COH).C_6H_5$, F. 70°. Der letztere bildet mit Phenylhydrazin ein bei 118—140° schm. Hydrazon. Aus dem Aldehyd entsteht analog, wie aus Benzaldehyd, durch Einw. konz. Alkalien neben der Carbonsäure der *n-Phenylosotriazylalkohol*, F. 67°. Das *Cyan-n-phenylosotriazol*, $C_2N_3H(CN).C_6H_5$ erhält man am besten durch Erhitzung des Dinitrosoacetonphenylhydrazons mit Essigsäureanhydrid; es hat F. 94,5°, K_{60}. 190—192° und riecht ähnlich wie Benzonitril. Durch Einleiten von H_2S in eine Lsg. des Nitrils in alkoh. NH_3 entsteht *n-Phenylosotriazolthioamid*, $C_2N_3H(CSNH_2).C_6H_5$, F. 131—132°, und daraus durch Reduktion mit Zink u. HCl in alkoh. Lsg. *n-Phenylosotriazylamin*, $C_2N_3H(CH_2NH_2).C_6H_5$, ein an der Luft unter Übergang in das Carbonat begierig CO_2 anziehendes, farbloses Öl vom K_{100}. 222—223°; das Hydrochlorat hat F. 228—229° u. bildet ein in k. W. wl., in h. W. ll. Platindoppelsalz. (A. **262**. 277—302. München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) Bodländer.

Otto Baltzer u. **H. v. Pechmann**, *Untersuchungen über Osotriazole. Dritte Abhandlung. Über einige Homologe des n-Phenylosotriazols.* Das *Acetat des Diacetylphenylhydrazoxims*, $\begin{matrix} CH_3.C:NO(CO.CH_3) \\ CH_3.C:N.NHC_6H_5 \end{matrix}$, F. 171°, geht durch viertägiges Kochen mit Sodalsg. in *Dimethyl-n-phenylosotriazol*, Formel I, über; dasselbe hat K. 253° bis 255° u. F. 35°. In größerer Ausbeute wird es erhalten, wenn man das *Methylphenylhydrazoxim des Diacetyls*, $\begin{matrix} CH_3.C:NOH \\ CH_3.C:N.N.CH_3.C_6H_5 \end{matrix}$, F. 105,5°, mit Essigsäureanhydrid erwärmt. Das Triazol geht durch Erhitzung mit konz. HNO_3 in ein bei 139° schm. Dinitroprod., durch Behandlung mit rauchender HNO_3 u. konz. H_2SO_4 in ein Prod. vom F. 227° über, welches vermutlich ein Trinitroderivat ist. Bei Oxydation des Triazols durch alkal. Permanganatlsg. entsteht ein Gemisch von *Methyl-n-phenylosotriazolcarbonsäure* (Formel II), F. 198°, mit *n-Phenylosotriazoldicarbonsäure* (Formel III), F. 255—256°, die beim Erhitzen W. abgiebt u. in ein bei 184° schm. inneres Anhydrid übergeht.

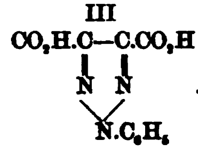
I



II



III

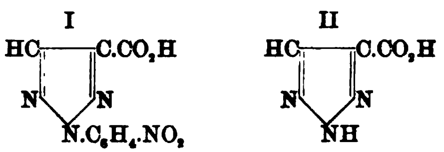


Die Monocarbonsäure bildet sich auch u. in annähernd theoretischer Menge beim

Erhitzen des *Methylphenylhydrazoxims des Acetyloxylsäureäthers*, $CH_3.C.C.CO_2.C_2H_5$ / N NOH / $C_6H_5.N.CH_3$, F. 77—80°, mit Essigsäureanhydrid.

Aus dem *Acetat des Acetylpropionyl-α-β-phenylhydrazoxims*, $C_2H_5.C:NO(COCH_3)$ / $CH_3.C:N.NHC_6H_5$, F. 147—148°, entsteht durch Erhitzen mit Sodalsg. das *Methyläthyl-n-phenylosotriazol*, $C_2N_3(CH_3)(C_2H_5).C_6H_5$, F. 270°, welches durch HNO_3 in ein Dinitroderivat, F. 113°, u. durch Oxydation mit alk. Permanganatlsg. in die oben beschriebene Methylphenyltriazolcarbonsäure, F. 198°; verwandelt wird. (A. **262**. 302—13. München. Lab. der Akad. d. Wissensch.) BODLÄNDER.

Otto Baltzer und **H. v. Pechmann,** *Untersuchungen über Osotriazole. Vierte Abhandlung. Über das Osotriazol.* Zur Darst. des freien Osotriazols wurde die *n-Phenylosotriazolcarbonsäure* successive in die Nitro- u. Amidosäure übergeführt u. darauf aus dieser CO_2 durch Erhitzung abgespalten. Die *n-Phenylosotriazolcarbonsäure* wurde aus dem Acetat des Dinitrosoacetonphenylhydrazons durch Kondensation mittels Sodalsg. dargestellt u. durch rauchende HNO_3 in das Nitroderivat, Formel I, F. 236°, übergeführt. Diese geht durch Reduktion mit Zinnchlorür und rauchender HCl in die bei 252° schmelz. *Amidosäure* über, welche durch Permanganat in alkal. oder salpetersaurer Lsg., oder durch Chlorkalk in *Osotriazolcarbonsäure*, Formel II, F. 211°, oxydiert wird. Bei Erhitzung über ihren F. spaltet die Säure CO_2 ab u. es entsteht das freie *Osotriazol*, ein wasserhelles Öl von schwachem, alkaloidartigem Geruche u. anfangs süfslichem, zuletzt widerlichem Geschmacke; K_{715}. 203—204°. Überhitzte Dämpfe explodieren heftig. Bei starker Abkühlung entsteht eine strahlige Krystallm. vom F. 22,5°. Das Osotriazol ist in W. u. den gewöhnlichen Lösungsmitteln in jedem Verhältnisse l., in Lg. unl. Die wssr. Lösung reagiert neutral. Das Osotriazol besitzt den Charakter sowohl einer schwachen Base, als einer schwachen Säure. Die Salze desselben mit Säuren dissociieren schon beim Auflösen in W.; von den Metallsalzen ist das Silbersalz weifs, unl. in W. u. NH_3, l. in h. HNO_3; es verpufft bei der Erhitzung. Mit Sublimat entsteht die unl. Verb. $C_2N_3H_2.HgCl$; auch in Kupfersulfatlsg. bewirkt Triazol eine Fällung. Das Kalksalz wird durch CO_2 zers. Durch Einw. von Benzoylchlorid aus Triazol oder Triazolsilber entsteht das bei 100° schm. *Benzoylosotriazol*. (A. **262**. 314—24. München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) BODLÄNDER.

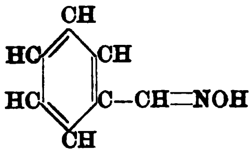


Gaetano Minunni, *Konstitution der isomeren Oxime.* Die Oxime mancher aromatischer Aldehyde haben bekanntlich die Eigenschaft, sich unter dem Einflusse gewisser chemischer Agenzien in isomere Verbb. umzuwandeln, u. ebenso bilden manche Mono- u. Diketone durch die Einw. von Hydroxylamin gleichzeitig mehrere isomere Oximderivate. Genaue Bestimmungen des Molekulargewichts dieser isomeren Oxime haben gezeigt, dafs die Unterschiede nicht durch Unterschiede in dem Molekulargewicht bedingt sind, andere vielfache Verss. zur Erklärung dieser Isomerien haben noch nicht zu einem entscheidenden Resultate geführt. Vf. beleuchtet diese Verss. kritisch u. geht dann zur Aufstellung einer neuen Hypothese über, durch welche alle diese fraglichen Isomeriefälle erklärt werden sollen, ohne zu stereochemischen Betrachtungen zu greifen oder den Boden der KEKULÉ'schen Theorie verlassen zu müssen. Vf. weist zunächst darauf hin, dafs die Isomerie unter den Oximen der fetten Reihe fehlt. Beachtet man, dafs die aromatischen Verbb. sich von den fetten

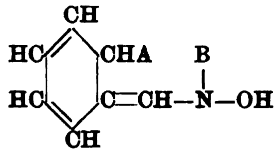
hauptsächlich dadurch unterscheiden, dafs erstere nicht gesättigt, letztere gesättigt sind, so gelangt man zu dem Schlusse, dafs die Fähigkeit der aromatischen Verbb., Isomere zu bilden, aufser in der Anwesenheit der Oximidgruppe auch in der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome beruht.

Die Bildung der isomeren Oxime hängt von einer molekularen Umlagerung ab. Um den Mechanismus derselben zu verstehen, mufs man folgende Phasen annehmen. Zuerst findet eine Lsg. der doppelten Bindung in dem Molekül der Verb. statt, u. die beiden so frei gewordenen Valenzen sättigen sich mit den Komponenten, in welche das die Umlagerung hervorrufende Agens zerfällt, z. B. H u. OH. Dadurch entsteht ein äufserst unbeständiges Zwischenprod., welches alsbald die eben addierten Elemente wieder abgiebt u. dann in die isomere Verb. übergeht. Die Auffassung des Vf's. wird am folgenden Beispiel des Übergangs von α-Benzaldoxim (I) in β-Benzaldoxim (III) klar, wobei II das intermediäre Prod., u. A u. B die Komponenten des die Umlagerung hervorrufenden Körpers sind.

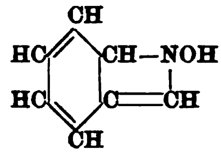
I



II

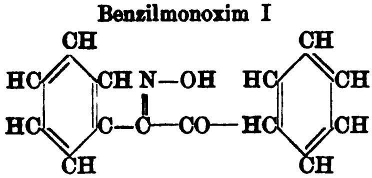


III

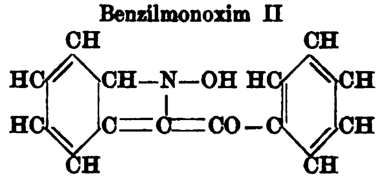


Die Auffassung des Vf's. ist auch mit dem Benziloxim in volle Übereinstimmung zu bringen. Sie sieht die Existenz von zwei Benzilmonoximen u. drei Benzildioximen voraus, soviel wie in der That bekannt sind:

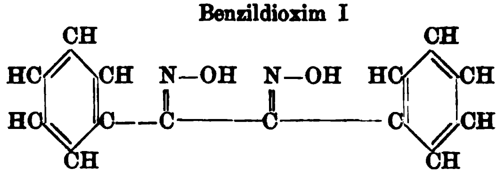
Benzilmonoxim I



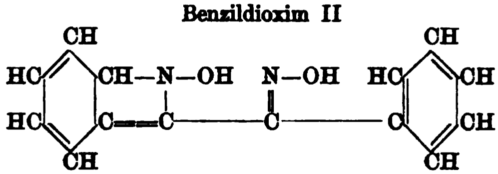
Benzilmonoxim II



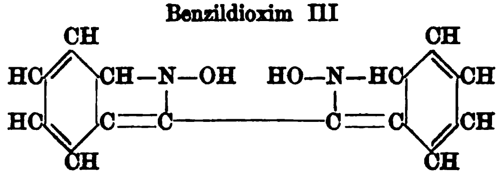
Benzildioxim I



Benzildioxim II



Benzildioxim III



In derselben Weise erklärt sich auch die Konstitution der isomeren Anisil-, p-Tolil- und Cuminiloxime. Die Oxime der asymmetrischen substituierten Benzophenone, z. B. des Tolylphenylketons, können nach der Hypothese des Vf's. ebenfalls in drei Modifikationen bestehen. Von keinem Keton dieser Gruppe kennt man bis jetzt mit Sicherheit ein drittes Oxim, indes ist zu bemerken, daſs die systematische Unters. der Oxime der substituierten Benzophenone noch kaum in Angriff genommen ist, u. daſs daher spätere Unterss. die Richtigkeit der Hypothese bestätigen werden.

Die Ursache des Fehlens von Isomerien in der Gruppe der Oxime in der fetten Reihe ist augenscheinlich. Nach der Hypothese ist die Bildung der Isomeren bedingt durch eine Umlagerung der =C=NOH-Gruppe in der normalen Verb., welche eine doppelte Bindung zwischen C und N und zwischen zwei C-Atomen enthält. Dieser Bedingung wird in keiner der Oximderivate der Aldehyde und Ketone der fetten Reihe genügt, welche zum Unterschied von den entsprechenden Verbb. der aromatischen Reihe keine doppelte Bindung zwischen den C-Atomen enthalten. Die Oxime der nicht gesättigten Verbb. der aliphatischen Reihe können andererseits zu Isomerien Veranlassung geben, so sind z. B. zwei isomere Oxime des Crotonaldehyds möglich, deren Formel sein würde:

$CH_3-CH=CH-CH:NOH$ und $CH_3-CH-CH=CH$
NOH

Um die Konstitution der einzelnen isomeren Oxime festzustellen, stützt sich Vf. auf ihre Stabilität. Um das α-Benzaldoxim in sein Isomeres überzuführen ist die Einw. einer energischen Säure nötig, während das β-Benzaldoxim sich in das α-Derivat sehr leicht zurückverwandelt. Auch die Benzilmonoxime zeigen eine verschiedene Stabilität. Den beständigeren Oximen kommt die normale Konstitution zu, und sie enthalten die Gruppe =C=NOH, während die weniger beständigeren Oxime den N an zwei C-Atome gebunden enthalten. Man hat also für das α- u. β-Benzaldoxim die bereits oben gegebene Formel I u. III, für das γ-Benzilmonoxim die oben als Benzilmonoxim I u. für das α-Benzilmonoxim die ebendaselbst mit II bezeichnete Formel. Das β-Benzildioxim entspricht I, das α-Benzildioxim II u. das γ-Benzildioxim III der weiter oben für die Benzildioxime gegebenen Strukturformeln. Mit der dem Benzilmonoxim gegebenen Formel steht auch deren Ketoncharakter in Übereinstimmung u. ihre Fähigkeit, sich durch Hydroxylamin in Dioxim umwandeln zu lassen, eine Eigenschaft, welche die von anderen gegebenen Formeln absolut ausschlieſst. (Gz. **21**. 113—36. 27/3. [September 1890.] Palermo. Chem. Lab. d. Univ.)

SACHSSE.

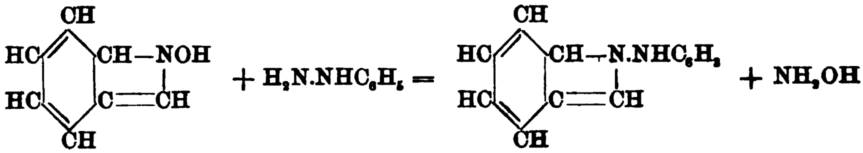
G. Minunni u. L. Caberti, *Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzaldoxim*. Nach BECKMANN muſs die Ursache der Isomerie der Benzaldoxime in der verschiedenen Struktur der Oximidgruppe gesucht werden. Die Konstitution des α-Benzaldoxims (I) u. des β-Benzaldoxims (II) ist die folgende:

I: $C_6H_5.CH=NOH$

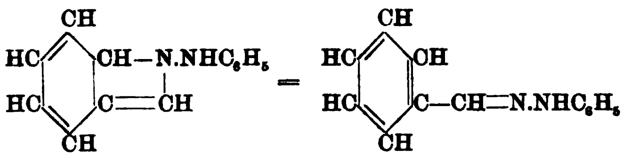
II: $C_6H_5.CH<$ NH | O

Da die Behandlung mit Phenylhydrazin der sicherste Weg ist, um die Ggw. der NOH-Gruppe nachzuweisen, so behandelte Vf. beide Benzaldoxime mit Phenylhydrazin u. erhielt in beiden Fällen das bekannte Hydrazin des Benzaldehyds. Die fragliche Rk. tritt bei Ggw. basischer Substanzen ein, welche bekanntlich das Isoxim nicht verändern, u. dadurch wird bewiesen, daſs das β-Benzaldoxim als solches auf das Phenylhydrazin reagiert. Auf grund der von MINUNNI (s. vorst. Ref.) über die Konstitution der isomeren Oxime aufgestellten Hypothese erklären Vff. die Bildung

des Hydrazons aus den beiden Oximen in folgender Weise: Durch die Einw. des Phenylhydrazins auf β-Benzaldoxim bildet sich zuerst ein Isomeres des Benzilidenphenylhydrazins, welches sich sofort in das beständige Hydrazon, wegen des Fehlens der Oximidgruppe, und wegen der Asymmetrie in der Verteilung der doppelten Bindungen im Benzolkerne, umwandelt. Die beiden Phasen der Rk. können folgendermaſsen dargestellt werden:



β-Benzilidenphenylhydrazin



β-Benzilidenphenylhydrazin α-Benzilidenphenylhydrazin.

Um alle Zweifel an der Richtigkeit dieser Erklärung zu beseitigen, scheint es notwendig, neue Verss. anzustellen, namentlich muſs auch ermittelt werden, ob auch die Isooximidgruppe, $<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{O}$, durch den Hydrazinrest, ($=N.NHC_6H_5$), ersetzt werden kann. Die Unters. des Verhaltens der Äther des β-Aldoxims gegen Phenylhydrazin ist daher sehr wichtig. Ist die Wirkung dieser Base auf die $<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{O}$-Gruppe analog der auf die NOH-Gruppe, so würde die Rk. mit dem Benzyläther des β-Benzaldoxims nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_5.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{N.C_7H_7}{O} + H_2N.NHC_6H_5 = C_6H_5.CH:N.NHC_6H_5 + C_7H_7.NHOH.$$

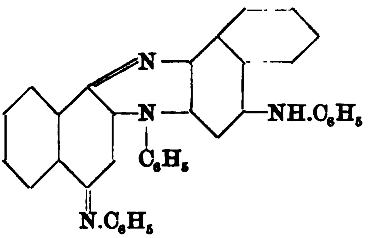
(Gz. **21.** 136—42. 27/3. Palermo. Chem. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

L. Lederer, *Zur Indigosynthese aus Anilidoessigsäure.* In Erwiderung der Entgegnung HEUMANN's (**91.** I. 361) bemerkt Vf., daſs in der später erschienenen Originalmitteilung HEUMANN's (**90.** II. 787) die früher erschienene Publikation des Vfs. (**90.** II. 750) nicht erwähnt wurde. Bei Abfassung der Mitteilung hatte Vf. keine andere Kenntnis von dem zum Patent angemeldeten Verfahren, als daſs HEUMANN Indigo aus Phenylglycin dargestellt habe, das Wie war noch unbekannt und konnte deshalb auch die HEUMANN'sche Indigosynthese noch nicht angeführt werden. Hinsichtlich des wissenschaftlichen Teiles bemerkt Vf., daſs ein bedeutender Unterschied sei, ob eine Schmelze mit Kali u. W. bei 130—150° oder mit geschmolzenem Ätznatron ausgeführt werde. HEUMANN scheint über die Theorie der Phenylglycinindigosynthese noch nicht im Klaren zu sein, da er das eine Mal Pseudoindoxyl, bez. das Natriumsalz des Indoxyls, das andere Mal Indoxyl, Pseudindoxyl, Indigweiſs oder indigweiſsähnliche Verbb. als Zwischenprodd. annimmt. (Jpr. [2.] **43.** 303—4. 5/3. [23/1.] Waldhof-Mannheim.) WACHTER.

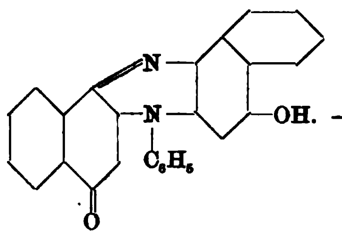
Otto Fischer u. Eduard Hepp, *Studien in der Indulingruppe II.* Wie schon mitgeteilt (**90.** I. 999), werden die Rosinduline aus Naphtalinazokörpern oder Nitrosoderivaten der Naphtalinreihe u. Anilin oder analogen Basen gebildet. Als Zwischen-

prodd. bilden sich Chinonanilide, z. B. Anilidonaphtochinonanil, deren Auftreten in erheblicher Menge eine geringere Ausbeute an Rosindulinen bewirkt, da sie nur im status nascens leicht in Rosinduline übergehen. Durch zu niedrige Temperatur bei den Schmelzen u. durch Verdünnungsmittel wird die Bildung der Chinonanilide befördert. — Bei der Rosindulinschmelze aus Benzolazo-α-naphtylamin und Anilin (**90.** I. 999) tritt zunächst unter Bildung von Benzolazo-α-phenylnaphtylamin Phenylierung ein. Aus dieser Phenylrosindulinschmelze erhielten Vff. noch ein neues Rosindulin, das *Anilidoisonaphtylrosindulin* (I) (F. sehr hoch, bronceglzd. Nädelchen aus h. Xylol und etwas A., wl. in allen Lösungsmitteln, die grüne Lsg. in konz. Schwefelsäure scheidet mit W. indigoblaue Flocken ab). Es bildet blauviolette Salze u. wird durch konz. Salzsäure in Anilin u. in ein *Hydroxyderivat* des *Isonaphtylrosindons* II (grünbronceglzd. Nadeln, löslich in Bzl.-A. rosenrot mit orangegelber Fluoreszenz), verwandelt:

I.

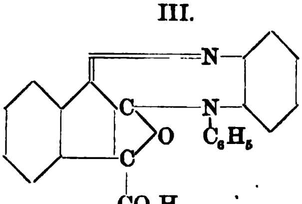


II.

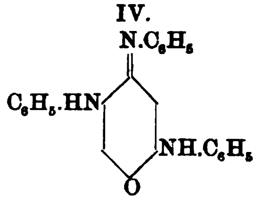


Beim Erhitzen (130—180°) von salzs. α-Amidoazo-α-naphtylamin (1 Tl.) mit Anilin (2 Tle.) u. salzs. Anilin (1 Tl.) entstehen Rosinduline, welche identisch mit *Phenylrosindulin* u. *Isonaphtylrosindulin* (**90.** I. 997. 998) sind. Als Nachtrag zu den Rkk. des Phenylrosindulins bemerken Vff. folgendes: Zur Verwendung zum Färben wird das Prod. mittels engl. Schwefelsäure zu *Phenylrosindulinmonosulfosäure* (wl., rotes Pulver, Salze wl.) sulfuriert, wobei die Sulfogruppe in die Anilingruppe eintritt. Letztere spaltet sich beim Erhitzen (200°) mit W. in Rosindon u. Metamidobenzolsulfosäure (Metanilsäure). Die aus Rosindon durch SO_3 gewonnene rote Sulfosäure färbt Seidenfaser sehr schön gelbrot mit feurigroter Fluoreszenz. Monobromrosindon, $C_{22}H_{13}N_2OBr$ (hellrote Prismen aus Bzl.-A.), bez. dessen Sulfosäure ruft auf der Faser verhältnismäßig echte, eosinfarbige Töne mit lebhafter Fluoreszenz hervor. Durch Chromsäure in essigsaurer Lsg. werden Rosindulin, Rosindulinmonosulfosäure u. Rosindon zu *Rosindonsäure*, $C_{22}H_{14}N_2O_3$ (F. 209°, wasserhelle, spießige Krystalle, unl. in W., wl. in A., ll. in Ä., Bzl.), oxydiert. Letztere ist einbasisch, liefert schön krystallisierende Salze u. hat wahrscheinlich die Konstitution (III):

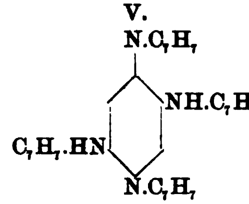
III.



IV.



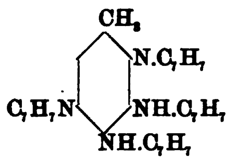
V.



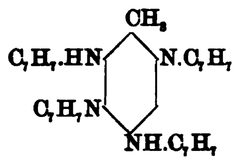
2. Über *Chinonanilide* und *Azophenine* machten Vff. folgende weitere Beobachtungen: a. Beim Kochen von o-Nitrophenol (1 Tl.) mit Anilin (2 Tle.) u. Essigsäure (50%-ige, 10—20 Tle.) schied sich *Dianilidochinonanil* (IV) (F. 200°, rotbraune Nadeln aus h. Xylol) aus. Dasselbe wird durch Erhitzen (180—200°) mit Anilin in

Azophenin übergeführt u. ist mit der von ZINCKE u. HAGEN (B. **18**. 788; **88**, 468) aus Chinon und Anilin in Eg.-Lsg. erhaltenen Verb. $C_{24}H_{19}N_{3}O$ identisch. b. Das von Vff. aus Dibromnitrosophenol erhaltene Hydroxyazophenin ist mit Dianilidochinonanil identisch. c. KIMICH's Azophenin des p-Toluidins (B. **8**. 1031) hat die Zus. $C_{34}H_{32}N_{4}$, die Konstitution (V), wird durch Holzgeist und Schwefelsäure in p-Toluidin und Di-p-toluidochinon, $C_{20}H_{18}N_{2}O_{2}$ (rote Nadeln) gespalten und erhält von Vff. die Bezeichnung *p-Toluazophenin*. d. Dem von E. NÖLTING und O. N. WITT (B. **17**. 82) beschriebenen Azophenin des p-Toluidins, $C_{42}H_{41}N_{5}$, kommt entsprechend der Azopheninformel $C_{30}H_{24}N_{4}$ die Formel $C_{35}H_{34}N_{4}$ zu. Der Körper liefert bei der Spaltung mit CH_3OH und H_2SO_4 ein *β-Ditoluidotoluchinon*, $C_{21}H_{20}N_{2}O_{2}$ (F. 178°, braunrote Nadeln, ll. in absol. A.), wird von Vff. *Azotolin* genannt und besitzt entweder Formel (VI) oder (VII):

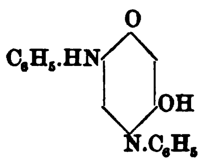
VI.



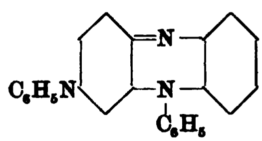
VII.



VIII.



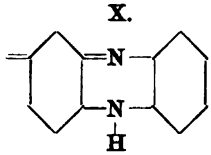
IX.



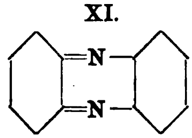
e. Das von FÈVRE aus Nitrosoresorcin u. Anilin erhaltene Prod. ist wahrscheinlich ein *Oxyanilidochinonanil* (VIII). —

3. Von *Benzolindulinen* werden folgende beschrieben: a. *Amidoazobenzolindulin*, $C_{18}H_{13}N_{3}$ (F. 125°, **90**. I. 1023), wird in ein dem Rosindon entsprechendes Rosindon, $C_{18}H_{12}N_{2}O$, gespalten; b. *Amidophenylindulin*, $C_{24}H_{18}N_{4}$ (F. 150—152°, statt nach der Patentschrift der Höchster Farbwerke F. 255—260°, grünschimmernde Prismen); c. *Phenylindulin*, $C_{24}H_{17}N_{3}$ (F. 230—231°, rote Tafeln mit bläulichem Oberflächenschimmer, blau l. in konz. HCl oder H_2SO_4, fast rot l. in Essigsäure), erhalten durch Entfernen einer primären Amidogruppe aus dem Amidophenylindulin durch Diazotieren. Dasselbe erwies sich identisch mit dem aus Azophenin mittels HCl erhaltenen Anilidochinondianil (**90**. I. 999). Es mufs demnach dem *Phenylindulin* die Konstitution (IX) zukommen. — Die Benzolinduline sind also wie die Rosinduline *Parachinonderivate* mit dem Ring (X) (Indulinring), u. wird man gemäfs der Konstitution

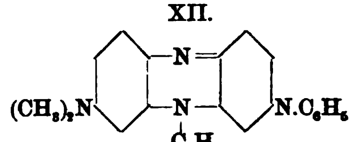
X.



XI.



XII.



des Orthochinons für das Phenazin entweder die bisherige Schreibweise oder die analoge Diketonformel (XI) anwenden müssen. Charakteristisch für die Induline u. die übrigen Parachinonfarbstoffe (Methylenblau, Naphtolblau etc.) ist die leichte Umwandlung in Anilidosubstanzen mittels Anilinbasen etc.

4. a. Nach H. CARO ist Indulinbildung auch in wss. Lsg. möglich, wenn man

die neutralen Lsgg. von salzsaurem Amidoazobenzol mit salzsaurem Anilin erhitzt. Die von Vff. in dieser Richtung angestellten Verss. ergaben, dafs hierbei sauerstoffhaltige Basen entstehen, welche von den aus wasserfreien Materialien hergestellten Indulinen vollständig verschieden sind. b. Das von L. CASSELLA & Co. in den Handel kommende Prod., ein aus Nitrosodimethylanilin und Diphenyl-m-phenylendiamin erhältlicher blauer Farbstoff (Base: bronceglänzende Prismen, F. 218—200°) hat die Formel (XII). Dieser *Indazin* genannte Körper l. sich in konz. H_2SO_4 grün, welche Farbe durch W. in Violett umschlägt. Nitrosoanilin u. Diphenyl-m-phenylendiamin geben violettes, Nitrosodiphenylamin und das Dismin rein blaues Indazin. Diese Arbeiten werden fortgesetzt. (A. **262**. 237—264. 14/2. [22/12. 90.] Erlangen und Biebrich a. Rh.) WACHTER.

Raoult Varet, *Neue Pyridinverbindungen. Bromzinkpyridin.* Man l. in Pyridin bei 40° trockenes Bromzink bis zur Sättigung auf. Beim Abkühlen entstehen feine Nadeln von $ZnBr_2.2C_5H_5N$, ll. in W. u. Pyridin. *Bromnickelpyridin.* Man erhitzt Pyridin mit Bromnickel zum Sieden, letzteres verwandelt sich in ein grünes Pulver, $NiBr_2.4C_5H_5N$, welches an der Luft sehr veränderlich ist. *Bromkupferpyridin.* Darst. wie bei der Nickelverb. Zus. $CuBr_2.6C_5H_5N$, äufserst veränderlich, verliert bereits an der Luft Pyridin. *Jodsilberpyridin.* Man kocht Pyridin mit trockenem Jodsilber, filtriert von dem ungelösten ab u. überläfst das Filtrat bei Lichtabschlufs der Abkühlung. Man erhält Blättchen oder feine Nadeln von $AgJ.C_5H_5N$. Die Verb. ist veränderlich an der Luft, wird durch k., schneller durch h. W. zers. u. verliert bei 110° alles Pyridin. *Bromsilberpyridin.* Überläfst man ein Gemenge von Bromsilber u. Pyridin bei Abschlufs von Licht sich selbst, so erhält man grofse prismatische Nadeln von $AgBr.C_5H_5N$, die ebenfalls sehr unbeständig sind. *Chlorsilberpyridin* liefs sich nicht darstellen. (Cr. **112**. 622—23. [27/3.*].) SACHSSE.

Wyndham R. Dunstan und **W. H. Ince,** *Beiträge zur Kenntnis der Aconitalkaloide. 1. Teil. Über das krystallinische Alkaloid von Aconitum Napellus.* Die Rohbase aus Aconitum Napellus gab bei der Analyse Zahlen, die mit der Formel von WRIGHT und LOFF, $C_{33}H_{43}NO_{12}$ übereinstimmen, nach der Reinigung durch Überführung in das bromwasserstoffsaure Salz u. Regenerierung wurde die Base in Tafeln erhalten, die zum rhombischen Systeme gehören, F. 188,5° besitzen, u. deren Analyse zu der Formel $C_{33}H_{45}NO_{12}$ führt. Die wssr. Lsg. des Aconitins ist *linksdrehend,* $[\alpha]_D$ — 30,47°, die alkoholische *rechtsdrehend,* $[\alpha]_D$ + 10,78°. Das normale Golddoppelchlorid, $C_{33}H_{45}NO_{12}.HAuCl_4$ hat F. 135,5°, ein basisches Doppelsalz, $C_{33}H_{44}NO_{12}AuCl$, schm. bei 129°. Durch Erhitzen des Aconitins für sich oder mit W. unter Druck entsteht die amorphe Base *Aconin,* $C_{26}H_{41}NO_{11}$, deren Golddoppelsalz die Formel $C_{26}H_{41}NO_{11}HAuCl_4$ besitzt. Bei Erhitzung von Aconitin mit einer gesättigten wssr. Weinsäurelösung im geschlossenen Rohre entsteht eine um die Elemente von 1 Molekül W. ärmere Base, das Dehydraconitin oder Apoaconitin der Formel $C_{33}H_{43}NO_{11}$, welche bei 186,5° schm. Diese Base bildet drei Golddoppelsalze, $C_{33}H_{43}NO_{11}.HAuCl_4$, F. 141°, $C_{33}H_{43}NO_{11}.HAuCl_4 + H_2O$, welche F. 129° hat, mit dem Golddoppelsalze des Aconitins isomer ist u. leicht in dasselbe übergeht, u. das basische, bei 147,5° schm. Salz, $C_{33}H_{43}NO_{11}AuCl_2$. (PTr. [3.] 1082. 857. London. Lab. der pharmaz. Gesellsch.) BODLÄNDER.

David Hooper, *Das neue Alkaloid in Tylophora asthmatica.* Das Alkaloid wird aus dem eingedickten alkohol. Extrakte in W. gel. u. aus der mit NH_3 alkal. gemachten Lsg. durch Ä. ausgeschüttelt. Die Lsgg. in A. u. Ä. reagieren alkalisch, im W. ist das Alkaloid wl. Es wird von H_2SO_4 mit rötlichbrauner Farbe gel., die in Rot übergeht, dann grün u. zuletzt indigoblau wird. HNO_3 färbt sich mit dem Alkaloid purpurrot, die Lsg. ist orange. $H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$ wird violettbraun; charakteristisch ist die Rk. mit $KMnO_4$, welches entfärbt wird, u. diejenige mit Fe_2Cl_6

u. Bleiacetat, welche nicht verändert werden. Verf. nennt das Alkaloid *Tylophorin*; dasselbe schmeckt nicht bitter, wie das Buxin u. Pereïrin. (PTr. 1891. Jan.; PP. **24.** 186—87. März.) PROSKAUER.

E. Richards u. **Ashley Roger**, *Untersuchungen über Aconitum und Aconitin.* Zur Darst. des Aconitins eignet sich die frische Wurzel von Aconitum Napellus am besten, in der das Alkaloid sich ausschließlich im Cambium, den Gefäßbündeln u. den Siebröhren befindet; der Gehalt ist 0,71°/₀, der der getrockneten Wurzeln 0,14°/₀, des getrockneten japanischen Aconitums 0,57°/₀. Das Alkaloid wird mit Fuselöl maceriert und mit sehr verd. H_2SO_4 ausgewaschen, darauf wird durch Ausschütteln mit Ä. das Fuselöl entfernt, das Alkaloid wird durch Sodalsg. gefällt, abgepreßt, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, mit Ä. ausgekocht u. daraus krystallisiert. Die toxische Wirkung des Prod. kann durch Überführung in das Nitrat u. Regenerieren der Base erhöht werden. Das Aconitin bildet hexagonale Tafeln und besteht wahrscheinlich aus zwei isomeren Körpern, von denen der eine, α-Aconitin, F. 182—184°, der andere, β-Aconitin, F. 178—180° u. eine sechsmal so starke toxische Wirkung besitzt als der α-Körper. Die Formel ist nicht $C_{33}H_{43}NO_{12}$, sondern $C_{33}H_{43}N_2O_{12}$. (ChDr. **38.** 205. 242; ChZ. **15.** Rep. 80.) BODLÄNDER.

Analytische Chemie.

H. Behrens, *Beiträge zur mikrochemischen Analyse.* In seiner umfangreichen Arbeit behandelt Vf. die Prinzipien der mikrochemischen Analyse, deren Ausführung sowie die einzelnen charakteristischen Rkk. von 57 Elementen. Als besondere Vorzüge der mikrochemischen Methode hebt Vf. hervor: 1. Minimaler Aufwand an Zeit. Der Nachweis der Metalle in einer Ca, Mg, Zn, Mn, Co, Ni (je 0,5 mg) enthaltenden Lsg. war in 40 Minuten beendet, derjenige von Ag, Hg, Pb, Ni, Sn, Sb und As wurde in 1 Stunde erzielt. Vf. verwirft alle umständliche Vorbereitung erheischenden oder träge verlaufenden Rkk., wie HAUSHOFER z. B. solche für den Nachweis von Be, Jr, Trennung von Co und Ni angegeben hat. 3. Zuverlässigkeit der Rkk., welche durch geringe Änderungen der Temperatur oder der Zus. des Lösungsmittels beeinflußt werden, sind auszuschließen. Charakteristische Krystallformen müssen schon bei mittlerer Vergrößerung, nicht aber erst bei 400- oder 600-maliger Vergrößerung wahrnehmbar sein.

Als Apparat kann jedes Mikroskop dienen, dessen Vergrößerung zwischen 50- u. 200-facher abgeändert werden kann. Außerdem sind NICOL'sche Prismen u. eine Vorrichtung zum Messen von Krystallwinkeln wünschenswert. Erforderlich ist möglichst großer Objektabstand (3 cm). Bedecken der Probetropfen mit mkr. Deckgläsern ist nicht nötig, dagegen ist Deckung der untersten Objektivlinse vorteilhaft. Dieselbe geschieht, indem man zunächst einen Tropfen W. oder Glycerin auf die Linse bringt u. ein rundes Deckglas kleinster Sorte oder statt dessen ein rundes Glimmerscheibchen legt, das man mit einem scharfen Korkbohrer aus einem dünnen, vollkommen durchsichtigen Spaltstück geschnitten hat. Als Objektgläser benutzt Vf. die von FUESS in Berlin u. SEIBERT in Wetzlar bezogenen; außerdem sind halbierte Objektgläser, Deckgläschen zum Bedecken, Erwärmen u. Abdampfen vorrätig zu halten. Objektgläser, mit Kanadabalsam überzogen, dienen für Arbeiten mit HF, H_2SiF_6 etc.; zum Abdampfen von F-Verbb. dienen Pt-Löffelchen. Zur Darst. von Tropfen von 1 mg benutzt Vf. Kapillarröhrchen, für dest. W. Pipetten von so feiner Spitze, daß sie bei kurzem Aufstoßen Tröpfchen von 2—3 mg geben. Zur Handhabung von Reagenzien dienen 0,5 mm dicke Pt-Drähte oder Glasfäden. — Die *Reagenzien* kommen im allgemeinen als gesättigte Lsgg. oder gar in Pulverform zur Anwendung; mehrere derselben, wie Cs- u. Tl-Salze, sind sonst nicht gebräuchlich.

HF u. NH_4F werden in Röhrchen von Ebonit aufbewahrt, in deren Gummistopfen man dünne Pt-Drähte einschm., die am Ende eine Öse oder Schraubenwindung tragen. — *Operationen.* Abdampfen verd. Lsgg. geschieht auf dem Objektglase; bei konz. Lsgg. Tropfen für Tropfen unter Aufblasen trockner Luft. Um den kleinsten Tropfen abzudampfen, legt man nicht weit von einem Ende ein Deckgläschen, bringt auf dieses den Tropfen, erhitzt über kleiner Flamme u. schiebt, wenn die gewünschte Wirkung erreicht ist, das Deckgläschen mit dem Rest des Tropfens auf die kalte Hälfte des Objektträgers hinüber. Verdunsten geschieht mittels Aufblasens von warmer Luft aus einer stark erhitzten Lötrohrflamme. Für Sublimationen bringt man die Probe nahe an einer der Ecken des Objektglases an u. bedeckt sie nach mäßigem Anwärmen mit einem kürzeren Objektträger, dessen Enden umgebogen sind. Filtration wird durch Dekantation u. Absaugen mit Filtrierpapier ersetzt. Will man nicht völlige Klärung erreichen, so zieht man eine klare Stelle am Rande des Tropfens wird zu einem Strich von 1 cm Länge ausgezogen u. das Ende allmählich zu einem Tropfen ausgeweitet. Den Rest der Fl. zieht man mit dem schräg gehaltenen Pt-Draht durch den Verbindungskanal u. schneidet diesen mittels eines Röllchens Filtrierpapier ab. Letztere dienen auch beim Auswaschen zum Aufsaugen der Reste des Waschwassers. Absetzen läßt man Ndd. auch in 2 mm weiten Röhrenpipetten. Auch die von STRENG angegebene Filtration mittels schmaler Papierstreifen ist in vielen Fällen sehr praktisch. — Alle mikrochemischen Rkk. der 57 Elemente werden eingehend beschrieben. In nachstehender Tabelle sind die Empfindlichkeitsgrenzen, bezogen auf das Mikromilligramm = 0,001 mg Einheit, angeführt, welche zugleich ein Bild über die Art der verwendeten Reagenzien liefern:

Ag als AgCl: 0,1; als Ag_2CrO_4: 0,15 mmg.
Al mit $CsHSO_4$: 0,35; mit NH_4F: 0,3 mmg.
As als As_2O_3: 0,14; mit $CaCl_2$ u. NH_3: 0,035; als Arsenmolybdat: 0,22 mmg.
B als K_2BF_4: 0,2 mmg.
Ba mit $K_2C_2O_4$: 0,08 mmg.
Bi mit $H_2C_2O_4$: 0,3; mit RbCl: 0,13; mit $KHSO_4$: 0,3; mit KJ u. H_2O: 0,4 mmg.
Br als TlBr: 0,16; als AgBr: 0,05; als Tl_2PtBr_6: 0,006; als K_2PtBr_6: 0,24; als $AuTlBr_4$: 0,7; als Bromstärke: 2,0 mmg.
C mit $Pb(NO_3)_2$; $Sr(NO_3)_2$: 1,0 mmg.
Ca als Sulfat: 0,04; als Tartrat: 0,03; mit K_4TlCy_6: 0,015; mit $H_2C_2O_4$: 0,06: mit $H_2C_2O_4 + SnCl_4$: 0,05 mmg.
Cd mit $NaHCO_3$: 0,01; mit $H_2C_2O_4$: 0,34; als CdHg-Rhodanid 1,0; mit $K_6Fe_2Cy_{12}$: 0,3 mmg.
Ce mit Na_2SO_4: 0,02; mit Na_2CO_3: 0,05; mit $H_2C_2O_4$: 0,04; mit K_4FeCy_6; 0,1 mmg.
Cl als TlCl: 0,1; als AgCl: 0,05; als Tl_2PtCl_6: 0,004; als K_2PtCl_6: 0,5 mmg.
Co mit KNO_2: 0,1; als CoHg-Rhodanid 0,3; als $CoNH_4PO_4 + 6H_2O$: 0,02 mmg.
Cr als Ag_2CrO_4: 0,025; als $PbCrO_4$: 0,02 mmg.
Cs als Cs_2SnCl_6: 1,6; als Silicomolybdat: 0,25 mmg.
Cu als $K_2CuPb(NO_2)_6$: 0,03; mit K_4FeCy_6: 0,03; mit K_4FeCy_6: 0,1; als CuHg-Rhodanid 0,1; als Cu_2J_2: 0,05 mmg.
Di mit Na_2SO_4: 0,07; mit Na_2CO_3: 0,1; mit $H_2C_2O_4$: 0,1; mit K_4FeCy_6: 0,15 mmg.
Fe mit K_4FeCy_6: 0,07; mit NH_4F: 0,2; mit $H_2C_2O_4$ u. $BaCl_2$: 0,1 mmg.
F als Na_2SiF_6: 2,0; als $BaSiF_6$: 0,7 mmg.
Hg mit HCl: 0,25; mit $K_2Cr_2O_7$: 0,5; mit KJ: 0,075; mit $SnCl_2$: 0,05; als CoHg-Rhodanid: 0,04 mmg.
J als TlJ: 0,17; als AgJ: 0,17; als PdJ_2: 0,1; als K_2PtJ_6: 0,2; als HgJ_2: 0,2; mt Stärke: 0,17 mmg.
Ir mit PbCl: 0,3 mmg.
K als K_2PtCl_6: 0,5; als P-Molybdat: 0,3; mit $Bi_2(SO_4)_3$: 0,2 mmg.
La mit Na_2SO_4: 0,04; mit Na_2CO_3: 0,06; mit $H_2C_2O_4$: 0,06; mit K_4FeCy_6: 0,1 mmg.
Li mit $(NH_4)_2CO_3$: 0,36; mit NH_4F: 0,4 mmg.
Mg als $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$: 0,0012 mmg.

Mn mit $K_2C_2O_4$: 0,5; als $MnNH_4PO_4 + 6H_2O$: 0,3; als MnO_2: 0,2 mmg.
Mo als Phosphomolybdat: 0,1; als Tl_2MoO_4: 0,033 mmg.
N durch Bildung von Jodstärke: 0,25 HNO_3; als $(NH_4)_2PtCl_6$: 0,1; als $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$: 0,08 NH_3; als Berlinerblau: 0,07 mmg CN.
Na mit Uranylacetat: 0,5; mit $(NH_4)_2SiF_6$: 0,16; $Bi_2(SO_4)_3$: 0,04 mmg.
Nb mit NaOH: 0,6 mmg.
Ni als $K_2NiPb(NO_2)_6$: 0,008; als $NiNH_4PO_4 + 6H_2O$: 0,01 mmg.
Os mit CsCl: 0,1; als $OsH_{12}N_4Cl_2$: 0,5 mmg.
P als $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$: 0,008; als Phosphomolybdat: 0,015 mmg.
Pb als $PbCl_2$: 0,3; als PbJ_2: 0,2; als $PbSO_4$: 0,04; als $PbCO_3$: 0,06; als PbC_2O_4: 0,2 mg.
Pd mit KJ + NH_3: 0,1; mit NH_4SCN u. Tl_2SO_4: 0,07 mmg.
Pt mit $CuCl_2 + NH_3$: 0,06; als K_2PtCl_6: 0,6: als Pb_2PtCl_6: 0,7; als Tl_2PtCl_6: 0,004 mmg.
Rb als Silicomolybdat: 0,7 mmg.
Rh mit KNO_2: 0,09; mit $K_2C_2O_4$: 0,4 mmg.
Ru mit CsCl: 0,08; mit $H_2C_2O_4$: 1,0; mit Ba-Tartrat: 1,0; als $Na_2H_2Sb_2O_7 + H_2O$: 0,5 mmg.
S mit $CaCl_2$: 0,2; mit CsCl u. Al_2Cl_6: 0,12; mit $Pb(NO_3)_2$: 0,06 mmg.
Sb mit CsCl: 0,08; mit $H_2C_2O_4$: 1,0; mit Ba-Tartrat: 1,0; als $Na_2H_2Sb_2O_7 + H_2O$: 0,5 mmg.
Se mit Mg: 0,1; mit KJ: 1,0 mmg.
Si als Na_2SiF_6: 0,05; als Rb-Silicomolybdat 0,04 mmg.
Sn mit $AuCl_3$: 0,07; mit $HgCl_2$: 0,07; mit $H_2C_2O_4$: 1,0; als Cs_2SnCl_6: 0,45; mit $Sr(NO_3)_2$ u. $H_2C_2O_4$: 0,2 mmg.
Sr mit H_2SO_4: 0,2; als $SrCrO_4$: 0,8; als $SrC_4H_4O_6 + 4H_2O$: 0,4; als $SrCO_3$: 0,4: mit $H_2C_2O_4$ u. $SnCl_4$: 0,2 mmg.
Ta als K_2TaF_7: 6,0; mit NaOH: 1,2 mmg.
Te mit Mg: 6,0; mit CsCl: 0,3; mit KJ: 0,6 mmg.
Th mit $H_2C_2O_4$: 0,1; mit $(NH_4)_2CO_3$ u. Tl_2SO_4: 0,05 mmg.
Ti als K_2TiF_6: 6,0; als Rb_2TiF_6: 1,0 mmg.
Tl als TlCl: 0,16; als TlJ: 0,03; als $TlPtCl_6$: 0,008 mmg.
U mit $NaC_2H_3O_2$: 0,6; mit $(NH_4)_3H(CO_3)_2$ u. Tl_2SO_4: 0,1 mmg.
V mit NH_4Cl: 0,3; mit $AgNO_3$: 0,07 mmg.
W als WoO_3: 1,6; als Phosphowolframiat: 0,12; als Tl_2WoO_4: 0,08 mmg.
Y mit $H_2C_2O_4$: 5,0; mit $(NH_4)_2C_2O_4$ u. NH_3: 0,03 mmg.
Zn mit Na_2CO_3: 0,01; mit $H_2C_2O_4$: 0,1; als ZnHg-Rhodanid: 0,1; mit $K_6Fe_2Cy_{12}$: 0,05 mmg.
Zr mit KHC_2O_4: 0,06; als Rb_2ZrF_6: 0,5 mmg.

(ZA. **30**. 125—75.) HEFELMANN.

B. Brauner, *Volumetrische Bestimmung des Tellurs, eine maſsanalytische Studie. II. Teil.* (MCh. **12**. 29—48. — **91**. I. 162. 468. 731.) ARENDT.

Karl Ulsch, *Die Überführung der freien Salpetersäure in Ammoniak durch Wasserstoff in statu nascendi und die gasvolumetrische Bestimmung dieser Säure durch Wasserstoffdefizit.* Der erste Teil der Abhandlung umfaſst die vergleichende prinzipielle Begründung der vom Vf. vor kurzem (**90**. II. 926) angegebenen Bestimmung der HNO_3 durch H in statu nascendi. Während die Reduktion der HNO_3 in schwefelsaurer oder salzsaurer Lsg. bisher fast stets mit metallischem Zn vers. worden ist, hat Vf. metallische Fe angewendet, wodurch einerseits ein N-Verlust durch Auftreten von HNO_2, wie beim Zn, vermieden wird, während andererseits die Reduktion der HNO_3 durch das sich bildende $FeSO_4$ noch kräftig unterstützt wird. Beim Studium des Einflusses, welchen die Temperatur bei dieser Rk. ausübt, zeigte sich, daſs der Prozeſs bei gewöhnlicher Temperatur erst innerhalb mehrerer Stunden vollständig, bei 100° jedoch fast plötzlich verläuft (in 2 Minuten waren 98,9% N reduziert). Um die durch die äuſserst lebhafte Gasentwickelung zerstäubten Anteile der Fl. zurückzuhalten, was durch einen Rückfluſskühler nie so vollständig erreicht

werden kann, hat Vf. einen einfachen *Kühlapparat* konstruiert (Fig. 56). Derselbe besteht aus einem gestreckt birnenförmigen Glasgefäfs, welches oben ein schräg aufwärts gebogenes Rohrstück von 6 mm Weite trägt, unten in ein ebenso weites Rohr ausläuft, bei *A* läfst man die Glasmasse so weit zusammenfliefsen, dafs das Lumen auf einer Strecke von 8 mm höchstens 1 mm beträgt. Sofort bei Beginn der Gasentwickelung verschliefst man den Zers.-Kolben mit einem Gummistopfen, in dessen Bohrung die eben beschriebene Kühlvorrichtung eingesetzt ist, füllt das birnförmige Gefäfs etwa bis *B* mit W. Letzteres fliefst nicht in den Kolben, u. das entweichende Gas tritt in Blasen durch die 8 cm Wasserschicht *AB*, wobei aber Fl.-Staub und HNO_3-Dampf zurückgehalten wird. Entfernt man die Flamme u. dem Zers.-Kolben nach dem Sd. der Fl., so entleert sich der Inhalt von *AB* selbstthätig, worauf man *AB* wieder mit W. füllt etc.



Fig. 56.

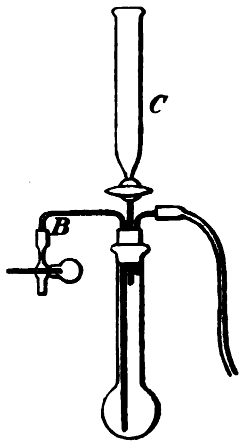


Fig. 57.



Fig. 58.

Bestimmung der HNO_3 durch H-Defizit. Vf. knüft an die Methode von Franz Schulze (ZA. **2.** 305) an, nach welcher Nitrate mit Alkalilauge u. einer genau gewogenen Menge Al bis zur Lsg. des letzteren erhitzt u. der entwickelte H gemessen u. von derjenigen Menge H in Abzug gebracht wird, welche das gleiche Gew. Al bei Abwesenheit von Nitrat mit Alkalilauge entwickelt. Die Ausführung erfordert 3 bis 4 Stunden. Mit Zn, Fe u. H_2SO_4 oder HCl erhielt Schulze ungenaue Resultate. — Zur Entw. einer bestimmten Menge H hat Vf. nicht das Gew. des aufzulösenden Metalles, sondern ein bekanntes Volum Normalsäure, H_2SO_4, zu Grunde gelegt, nachdem eine Reihe von Vorversuchen die Zulässigkeit dieses Vers. sicher gestellt hatten. Zur Zers. der Säure verwendete Vf. zunächst platiniertes Fe, später verkupfertes Fe. — *Apparat.* Zur Messung des entw. H dient ein Azotometer, dessen Bürette einen Skalenraum von 50 ccm besitzt. Die Verb. der Bürette mit dem Gasentwickelungsgefäfs (Fig. 57) ist mit dem Fr. Soxhlet'schen Rohraufsatz mit Glashahn (ZA. **16.** 83) hergestellt. Zur Vergröfserung des Steigraumes im Azotometerstandrohre hat Vf. mittels durchbohrten Stopfens einem geräumigen Kugeltrichter aufgesetzt. Durch einen Schlauch mit möglichst engem Lumen ist das Azotometer mit dem Zers.-Gefäfs verbunden. Letzteres besteht aus einem Kölbchen, das man sich aus einer 20 ccm weiten Proberöhre herstellt; die Kugel fafst 30 ccm. Das Kölbchen ist durch einen dreifach durchborten Gummistopfen verschlossen; durch die eine Bohrung derselben geht ein 3 mm weites Glasrohr *B* bis fast auf den Boden des Kolbens; oben

ist dieses Rohr auf eine Länge von ca. 6 cm wagerecht abgebogen, dann wieder nach abwärts gerichtet u. mit Gummischlauch versehen, der durch einen Quetschhahn abgepreſst wird. Die zweite Bohrung nimmt den Hahntrichter *C* auf, der 25 ccm faſst. Die fein ausgezogene Ausfluſsspitze ist nach vorn gegen die Kölbchenwand gebogen, so daſs die Fl. an letzterer herabrinnen muſs. Das Kölbchen kann in einem Warmwasserbade erhitzt werden. Zwischen letzteres und das Azotometer stellt man ein mit k. Brunnenwasser u. ein mit W. von Zimmertemperatur gefülltes Gefäſs. — *Ausführung.* In das Zers.-Kölbchen bringt man 3 g Eisenpulver und 20 ccm einer $10^0/_0$-ig. $CuSO_4$-Lsg. Unter fortwährendem Umschütteln erwärmt man das Kölbchen sehr gelinde, wodurch sich Cu schnell abscheidet. Die nicht mehr blau gefärbte Fl. gieſst man von dem Metallgemisch ab, füllt das Kölbchen fast vollständig mit h. W., gieſst nach kräftigem Umschütteln von dem Metall ab u. wiederholt dies Verfahren nochmals. Man verschlieſst das Kölbchen, verb. es mit dem Azotometer u. verdrängt zunächst die Luft aus dem Apparate durch H. Behufs dieses bringt man in *C* 10 ccm Normal-H_2SO_4 und läſst davon 8 ccm in das Kölbchen ab, erwärmt letzteres über kleiner Flamme, bis die Gasentwickelung fast vorüber ist, läſst den Rest der Säure aus *C* nachflieſsen und schlieſst den Soxhlet'schen Hahn des Azotometers. Sofort läſst man das W. im Standrohr tief sinken u. schüttelt das Kölbchen gut um. Die vollständige und rasche Zers. der Säure erfolgt durch Erwärmen auf 75° und Umschütteln während 2 Minuten. Nachdem alles Gas ausgetrieben ist, kühlt man das Kölbchen erst im Kaltwasserbad und temperiert darauf im Wasserbad mit W. von genau Zimmertemperatur. Man treibt jetzt das W. im Standrohr ganz hoch, faſst das Kölbchen mit der rechten Hand, öffnet *B* u. entleert so den Inhalt des Kölbchens.

Man schlieſst *B* rechtzeitig, so daſs Rohr *B* noch mit Fl. gefüllt bleibt, u. bringt das Kölbchen in das Temperierbad zurück. Man öffnet jetzt den Soxhlet'schen Hahn des Azotometers, treibt das W. im Standrohr bis auf den Nullpunkt u. schlieſst dann den Hahn sofort. — Nun miſst man genau 20 ccm $^1/_{10}$ Normal-H_2SO_4, welche eine genau bestimmte Menge (bis zu 20 mg) KNO_3 gel. enthält, in *C*, stellt das W. im Standrohre möglichst tief, läſst die Säure in das Kölbchen flieſsen und schüttelt letzteres durch, bis das Gasvolum im Meſsrohre nicht mehr zunimmt. Nach kurzer Einstellung des Kölbchens in das Temperierbad u. nach gleicher Niveaueinstellung des W. im Meſs- u. Standrohr kann das Gasvolum abgelesen werden. Das Volum der Säure, 20 ccm, ist in Abzug zu bringen. Treibt man das W. im Standrohre wieder hoch, entleert die Fl. durch *B*, u. stellt man wieder auf Null ein, so kann ein neuer Versuch beginnen. 20 ccm $^1/_{10}$ Normal-H_2SO_4 entwickelten 22,13 ccm H, berechnet 22,34 ccm. — Die Berechnung des H-Defizits erfolgt nach den Gleichungen:

$$\text{I. } 2KNO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HNO_3.$$
$$\text{II. } 2HNO_3 + 8H_2 = 2NH_3 + 6H_2O.$$
$$\text{III. } 2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4.$$

Es beträgt für 1 Mol. KNO_3 10 Atome H; für 1 mg KNO_3 berechnen sich 1,1066 ccm H bei 0° u. 760 mm. — Die völlige Überführung der HNO_3 in NH_3 dauert hier weniger als drei Minuten. Eine einzige Beschickung mit verkupfertem Fe reicht für 25 Analysen. — Resultate durchaus befriedigend. — Die Methode eignet sich bei Anwendung von platiniertem Fe vortrefflich zur Urprüfung von Normalsäuren. (ZA. **30**. 175—95. Weihenstephan. Lab. d. landw. Centralschule.) Hefelm.

Greiner u. **Friedrichs**, *Verbesserter Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure.* Der kürzlich (**91**. I. H. 2) beschriebene Apparat hatte den Fehler, daſs bei unvorsichtigem Gebrauche leicht zu viel Säure zu dem Carbonat gelangte, wodurch eine stoſsende Entw. eintrat. — Bei dem neuen Apparate (Fig. 58 s. S. 807) gelangt die übersteigende Säure erst in die sackartige Verlängerung von *B* u. von da aus in kleinen Tropfen zu dem Carbonat. Das Säuregefäſs ferner ist derart verbessert, daſs ein un-

nötiges Nachlaufen der Säure infolge der Heberwirkung der im früheren Apparate befindlichen Heberröhre vermieden wird. Die Röhre *D* enthält $CaCl_2$ oder mit H_2SO_4 benetzte Bimssteinstücke zum Trocknen der CO_2. Behufs Ansaugens der Säure beim Nachlassen des Druckes auf die Kautschukblase verschließt man *D* für einen Moment mit dem Finger oder bringt ein leichtes Ventil (Glaskügelchen mit langer Spitze oder Korkscheibchen, welches zur Führung mit einer Nadel durchstochen ist) bei *D* an. (ZA. **30**. 209.) HEFELMANN.

F. Beilstein u. **R. Luther**, *Trennung des Eisenoxydes von der Thonerde.* Das Verfahren beruht auf der ungleichen Löslichkeit der basischen Nitrate des Eisenoxydes und der Thonerde in W. Bereits Wasserbadhitze genügt, um die Nitrate beider Metalle in die zur Trennung geeigneten basischen Nitrate überzuführen; von den letzteren ist (zum Unterschiede von einem von DEVILLE 1853 angegebenen Verfahren) das Thonerdenitrat l., das Eisennitrat unl. Vff. benutzten zu ihren Verss. das neutrale Thonerdenitrat, $Al(NO_3)_3 + 9H_2O$. Erhitzt man dasselbe bis zum konstanten Gewichte auf dem Wasserbade, so entweicht W. und Salpetersäure nach der Gleichung:

$$2(Al_2O_3.3N_2O_5 + 18H_2O) = 2Al_2O_3.3N_2O_5.2H_2O + 3N_2O_5 + 34H_2O.$$

Das erhaltene basische Nitrat l. sich stets leicht in W., die Lsg. wird in der Kälte durch Alkalisulfate nicht gefällt u. kann für sich ohne Zers. gekocht werden. Kocht man die Lsg. aber mit Ammonsulfat, so fällt ein Nd. aus, der sich beim Erkalten teilweise wieder l., derselbe ist schwefelsäurefrei. Dampft man das neutrale Thonerdenitrat auf dem Wasserbade mit Ammoniumnitrat ein, so verliert ersteres auch in diesem Falle die Hälfte seiner Salpetersäure u. geht in das basische Salz über.

Erhitzt man neutrales Eisennitrat, $Fe(NO_3)_3 + 9H_2O$ auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der sauren Dämpfe, so entstehen Salze von wechselnder Zus., die bei wiederholtem Abdampfen immer basischer werden. Alle diese basischen Eisenoxydnitrate sind gelbe bis rote und braune Pulver, die sich teilweise in W. zu einer trüben, dunkelroten Fl. l. Beim Kochen mit W. erfolgt die Lsg. rascher, doch wird sie dabei trüber, geht trübe durch das Filter u. setzt selbst nach wochenlangem Stehen nichts ab. Diese Legg. enthalten das Eisen in kolloidalem Zustande, dasselbe läßt sich daraus durch wenige Tropfen einer Sulfatlsg. (Ammoniaksulfat, Glaubersalz, selbst Kupfervitriol), und zwar schon in der Kälte fällen, wobei nur basische Nitrate gefällt werden, wenigstens sind die Ndd. nach völligem Auswaschen mit W. schwefelsäurefrei. Beim Waschen mit reinem W. l. sich die Ndd. etwas, in Salzlösungen sind sie aber ganz unl. Sie sind in verd. HCl ll., in verd. Salpetersäure weniger und in verd. Schwefelsäure noch weniger l. Auch beim Eindampfen des neutralen Eisennitrates mit salpetersaurem Ammoniak entstehen ähnliche basische Nitrate.

Zur Trennung von Eisenoxyd und Thonerde auf Grund der mitgeteilten Beobachtungen l. man die gefällten Oxyde in Salpetersäure, verdunstet die Lsg. auf dem Wasserbade und läßt den Rückstand so lange auf dem Wasserbade stehen, als noch saure Dämpfe entweichen. Um solche nachzuweisen, hält man ein mit Schnee oder mit Kältemischung gefülltes Reagensglas über die Schale u. prüft die Rk. des an demselben kondensierten W. Man übergießt den Schaleninhalt mit h. W., zerdrückt den festen Rückstand gehörig und kocht das Ganze etwa 10 Minuten lang. Dann läßt man erkalten, gießt 2—3 ccm einer 10%-igen Lsg. von schwefelsaurem Ammoniak hinzu u. filtriert nach dem Absetzen das basische Eisennitrat ab. Weil dieses Salz sehr leicht die Filter verstopft, saugt man nicht mit der Pumpe ab, sondern sammelt auf einem doppelten Filter oder filtriert durch eine auf einen Platinkonus gebrachte Asbestschicht. In diesem Falle muß der filtrierte Nd. in HCl gelöst und durch NH_3 gefällt werden. Man wäscht den Nd., zunächst am besten

durch Dekantation, mit verd. k. und schliefslich mit h. Ammoniumnitratlösung aus. Wiederholt ist es den Vff. begegnet, dafs die anfangs durchfiltrierte Fl., trotzdem sie klar u. farblos war, etwas Eisenoxyd enthielt, während die späteren Anteile des Filtrates keine Rk. auf Fe mehr gaben. Vff. haben daher die zuerst durchfiltrierten Mengen der Fl. (etwa 100 ccm) durch dasselbe Filter nochmals filtriert.

Die Resultate der Verss., welche Vff. zur Kontrolle mit bekannten Mengen anstellte, waren sehr befriedigend. Im allgemeinen gewahrt man einen geringen Verlust an Thonerde und dem entsprechend einen schwachen Überschufs an Eisenoxyd. Das basische Eisenoxydnitrat schliefst etwas Thonerde hartnäckig ein, u. es gelingt auch nach längerem Kochen nicht, diese Spur Thonerde auszuziehen. Die Fehlerquelle läfst sich vermeiden, indem man den Eisenniederschlag durch Erwärmen in verd. Salpetersäure l., die Lsg., im Wasserbade verdunstet u. trocknet u. dann, wie beschrieben, weiter behandelt. Die erhaltenen Resultate lassen dann an Genauigkeit nicht zu wünschen übrig, und dabei ist es völlig gleichgiltig, ob das Eisenoxyd oder die Thonerde im Überschusse ist. (BPt. **13.** 149—58. Sep.-Abdr. v. Vf.) SACHSSE.

K. Wohlrab, *Ist der nach Glaser's Methode erhaltene Nd. von Eisen- u. Thonerdephosphat mit Magnesia verunreinigt?* TH. MEYER (**91.** I. 241) hatte behauptet, dafs E. GLASER's Methode (**90.** I. 296) einen MgO-haltigen Nd. von ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$)-Phosphat liefere, was Vf. auf Grund der Analyse von Mischungen aus 10 g reinem $Ca_3P_2O_8$, 100 ccm Fe_2Cl_6-Lsg. (= 0,15 g Fe_2O_3), 100 ccm $Al_2(SO_4)_3$-Lsg. (= 0,15 g Al_2O_3) u. wechselnden Mengen $MgSO_4$ + 7 aq. widerlegt. In allen Fällen wurden scharfe Zahlen für $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, sowohl wie für MgO erhalten (vergl. auch v. GRUBER **91.** I. 296 u. nachst. Ref., JONES **91.** I. 280). (ZAng. 1891. 170. Hamburg. E. GÜSSEFELD's Labor.) HEFELMANN.

von Gruber, *Die Glaser'sche Methode der Bestimmung von Eisenoxyd u. Thonerde in Phosphaten.* Vf. stimmt TH. MEYER (**91.** I. 241) betr. der Bemängelung der GLASER'schen Methode (**90.** I. 296) zu in dem Punkte, dafs GLASER nicht genug betont habe, alles NH_3 wieder durch Erhitzen zu verjagen, bevor der Nd. der ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$)-Phosphate abfiltriert wird, wie auch R. JONES (**90.** I. 730) hervorgehoben hat. Ist aber diese Bedingung erfüllt, so ist der Nd. auch, entgegen den Behauptungen TH. MEYER's, vollkommen MgO-frei. — Zum Schlusse empfiehlt Vf., die GLASER'sche Methode in der von R. JONES (**91.** I. 280) verbesserten Form auszuführen. (ZA. **30.** 206—7.) HEFELMANN.

G. C. Stone, *Die Wirkung von Ammonsalzen auf die Fällung von Zink als Phosphat.* Wendet man zur Fällung des Zinks als Phosphat die dreifache Menge Phosphorsalz der theoretischen an, so wird dasselbe durch die Ammonsalze der HCl, H_2SO_4 u. HNO_3 nicht in merklicher Menge gelöst, wohl aber, namentlich in h. Lsg., durch Ammonacetat. Man thut deshalb besser, bei Gegenwart von viel freiem NH_3 dasselbe durch Mineralsäuren nahezu zu neutralisieren oder es zu verdampfen, ehe man mit Essigsäure schwach ansäuert. (JACh. **5.** 67; ChZ. **15.** Rep. 81—82.) BODL.

L. Blum, *Zur Bestimmung des Mangans im Eisen und Stahl.* Die jüngst von RÜRUP veröffentlichte Methode (**91.** I. 240), welche in einer redaktionellen Bemerkung der ChZ. wegen Nichtberücksichtigung des Vol. des Nd. von bas. Eisenoxydsulfat schon als ungenau bezeichnet worden war, ist nach dem Vf. auch aus zwei weiteren Gründen zu verwerfen. Erstens findet nach VOLHARD (ZA. **30.** 272. 282) die glatte Umsetzung des MnO-Salzes mit $KMnO_4$ nur dann statt, wenn gleichzeitig ein anderes stark bas. Oxyd, ZnO in Lsg. zugegen ist [nach MEINEKE ist die Ggw. von 25—30 g $ZnSO_4$ erforderlich (ZA. **24.** 423)], u. zweitens giebt nach Unterss. von MEINEKE (loc. cit.) die Ggw. von freiem ZnO, ebenso wie das Fehlen von grofsen Mengen gel. ZnO-Salzes bei der Titration einen Minderverbrauch an $KMnO_4$. Vf. erwähnt schliefslich noch, dafs sich die VOLHARD'sche Methode bequem in $^3/_4$—1 Stde. ausführen läfst. (ZA. **30.** 210—11.) HEFELMANN.

Edgar F. Smith, *Die elektrolytische Bestimmung des Goldes.* Gold kann elektrolytisch aufser aus der Lsg. des Doppelcyanides u. aus phosphorsaurer Lsg. auch aus der Lsg. des Natriumsulfaurates abgeschieden werden. Zu deren Herstellung wird eine Lsg. von krystallinischem Na_2S von D. 1,18 angewandt. Das Gold scheidet sich direkt auf dem Platin als fester, glänzender, gut zusammenhängender Nd. ab und kann von demselben durch Stehenlassen mit verd. Cyankalilösung oder durch einen schwachen Strom unter Anwendung eines Platinstabes als Kathode entfernt werden. Es gelingt nicht, das Gold unter denselben Bedingungen quantitativ vom Zinn zu trennen, weil es zwar vollständig ausgeschieden wird, aber 1—3% Zinn mitreifst. Leicht gelingt die Trennung vom Arsen, Molybdän, Wolfram u. wahrscheinlich vom Vanadin. (Philadelphia. Univ.-Lab. 13/2. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

Edgar F. Smith, *Die elektrolytische Bestimmung des Rhodiums.* Wiewohl sich Rhodiumnatriumchlorid mit Cyankalilösung zu einer klaren Fl. mischt, ist dieselbe doch nicht zur elektrolytischen Abscheidung des Rhodiums geeignet, weil sich unter der Einw. des Stromes ein rötlichgelber Körper ausscheidet, der in der Fl. suspendiert bleibt. Die elektrolytische Abscheidung des Rhodiums erfolgte quantitativ genau aus einer mit Natriumphosphat und Phosphorsäure versetzten Lsg. des Chlordoppelsalzes durch einen Strom von 1,8 ccm Knallgas in der Minute. Das Metall setzt sich als kompakter, fest haftender Beschlag von schwarzer Farbe auf der als Elektrode dienenden verkupferten Platinschale ab und kann ohne Verluste mit w. W. gewaschen werden. (Philadelphia. Univ.-Lab. 13/2. — Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

Arthur W. Warwick, *Über die Cyankaliumprobe von Bleierzen.* Die (**91.** I. 371) beschriebene Probe ist auch, wie weitere Versuche ergaben, gut zur Bleibestimmung in Cerussit, Anglesit und Pyromorphit anwendbar. Mimetesit u. andere arsenhaltige sowie antimonhaltige Bleierze können nicht nach dieser Methode probiert werden, weil Arsen, bezw. Antimon in den Bleiregulus übergehen. Der von COOPER (**91.** I. 554) gegen die Methode erhobene Einwand, dafs dabei aus Kupfererzen Kupfer in den Regulus übergeht, ist nur bei Ggw. von sehr viel Kupfer im Erze zutreffend. Bei weniger als 5% Kupfer im Erze enthält der Regulus nur bis 0,4% Kupfer, welcher Betrag vernachlässigt werden kann. (ChN. **63.** 145—46. Battersea.) BODL.

Edgar F. Smith, *Die elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers.* Quecksilber läfst sich leicht quantitativ elektrolytisch aus einer Lsg. des Sulfids in Schwefelnatriumlösung von D. 1,19 abscheiden. Der Strom entwickelte 1—1,2 ccm Knallgas in der Minute. Das in der Platinschale abgeschiedene Metall war von grauer Farbe und sehr zusammenhängend und liefs sich leicht durch h. W. abwaschen und an der Luft trocknen. Arsenik wird aus der Schwefelnatriumlösung nicht ausgeschieden, und das Quecksilber kann leicht davon elektrolytisch getrennt werden. Auch gelingt unter gleichen Umständen leicht die völlige Trennung des Quecksilbers vom Zinn. (Philadelphia. Univ.-Lab. 13/2. — Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

W. Hampe, *Die Bestimmung von Wismut in Silberraffinierschlacke.* Die beim Feinen des Blicksilbers nach RÖSSLER (DRP. 45194) durch Behandeln des in Graphittiegeln geschmolzenen Blicksilbers mit Quarzsand und Ag_2SO_4 abfallende Schlacke wird nach dem Ag- u. Bi-Gehalt verkauft. — Für die Bi-Bestimmung empfiehlt Vf. folgendes Verfahren: 1 g fein gepulverte und getrocknete Schlacke wird in einer Pt-Schale mit etwa 15 ccm HNO_3 längere Zeit digeriert, dann mit etwa 10 ccm konz. HF versetzt. Ist die Schlacke ll., so fügt man einige ccm konz. H_2SO_4 zu und bringt zur Trockene. Den Rückstand l. man wieder in HNO_3 u. filtriert von etwas Graphit ab. Nach dem Neutralisieren des Filtrates mit NH_3 fällt man Bi, Pb und Fe, sowie die kleinen Mengen Al_2O_3 u. CaO durch $(NH_4)_2CO_3$, kocht auf und filtriert den Nd. ab. Man l. ihn in HNO_3 u. leitet in die Lsg. H_2S. Das gefällte PbS u. Bi_2S_3 wird, da nur Spuren Sb zugegen, direkt in HNO_3 gel. Die von S

abfiltrierte Lsg. fällt man mit $(NH_4)_2CO_3$, filtriert den alles Pb u. Bi enthaltenden Nd. ab, l. ihn in HCl u. dampft die Lsg. von $PbCl_2$ u. $BiCl_3$ bis fast zur Trockene. Durch viel h. W. wird dann das $PbCl_2$ gel., Bi dagegen als BiOCl gefällt. BiOCl l. man in HNO_3, fällt mit $(NH_4)_2CO_3$ u. trocknet Filter samt Nd. Dann reibt man das Bi-Carbonat so weit wie möglich vom Filter ab u. stellt das Abgeriebene beiseite. Den Rest l. man in HNO_3, dampft die Lsg. in einem tarierten Porzellantiegel zur Trockene, bringt die Hauptmenge des Nd. hinzu u. glüht vorsichtig, wonach Bi_2O_3 ausgewogen wird. — Zus. einer Silberraffinierschlacke in %: 40,07 SiO_2; 0,64 P_2O_5; 0,61 SO_3; 0,15 S; 13,47 FeO; 0,43 Al_2O_3; 6,01 Bi_2O_3; 33,50 PbO; 2,05 Ag_2O (1,58 Ag); 0,45 Cu; 0,02 Sb; 1,73 CaO; 0,25 MgO; 0,64 K_2O u. 0,26 Na_2O. (ChZ. **15**. 410. Clausthal.) HEFELMANN.

A. Noyes, *Nachweis und Bestimmung von Titan.* Man schmelzt ein Gemisch aus 0,1 g des feingepulverten Minerals mit 0,2 g Fluornatrium und 3 g Natriumpyrosulfat, l. in 15—20 ccm W., filtriert und wäscht, so daſs die Gesamtflüssigkeit 30 ccm nicht übersteigt. Die Bestimmung der Titansäure erfolgt kolorimetrisch durch den Vergleich der auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd hervorgerufenen Gelbfärbung mit der von Lsgg. bekannten Titangehaltes. Enthält die Substanz Eisen, so beeinfluſst die Färbung von dessen Sulfat die Rk. und man fügt zur Vergleichsflüssigkeit vor dem Zusatz des Wasserstoffsuperoxyds so viel Ferrisulfat, daſs deren Färbung der der Lsg. der Schmelze vor dem Zusatz von H_2O_2 gleich ist. — Zur qualitativen Prüfung teilt man das Filtrat der Pyrosulfatschmelze in 2 Tle., deren einen man mit H_2O_2 versetzt; dieser zeigt, wenn Titan zugegen ist, eine stärkere Gelbfärbung als der andere. (JACh. **5**. 39; ChZ. **15**. Rep. 82.) BODLÄNDER.

H. Bornträger, *Über die Aldehydreaktion von U. Gayon.* Die GAYON'sche Lsg., d. h. durch viel $NaHSO_3$ u. wenig HCl entfärbte Fuchsinlösung, erweist sich nach Erfahrung Vf.'s als unbrauchbar zum Nachweis des Aldehyds in A. Einerseits wird die Lsg. schon durch atmosphärische Luft infolge ihres Gehaltes an O_3, H_2O_2, HNO_2 etc. in kurzer Zeit wieder rot, andererseits aber wird die Fuchsinfarbe durch Ggw. von Acetal, welches fast in jedem nicht sehr gut rektifizierten Sprit, zumal in russischem, vorhanden ist, sofort zers., so daſs bei gleichzeitiger Ggw. von wenig Aldehyd u. viel Acetal die GAYON'sche Rk. gar nicht oder schwach auftritt. Nur bedeutende Mengen oxydierbarer Stoffe läſst die Rk. somit erkennen. Bei Ggw. gröſserer Mengen Aldehyd, aber auch nur dieser, sind ammoniak. $AgNO_3$ u. ammoniak. $KMnO_4$-Lsg. die einzig sicher wirkenden Reagenzien. Ein Reagens auf Aldehydspuren im Sprit fehlt noch. (ZA. **30**. 208—9. Hannover.) HEFELMANN.

Ed. Mohler, *Über eine sehr empfindliche Weinsäurereaktion.* Wirft man einen Weinsäurekrystall in eine 1%ige Lsg. von Resorcin in konz. H_2SO_4, so bildet sich beim Erhitzen auf 125—130° eine charakteristische, rotviolette Färbung, die beim weiteren Erhitzen intensiver wird, bis bei 190° Verkohlung eintritt. [Schon von FRAUDE (B. **14**. 2558) beobachtet bei Darst. des Resorcintartreïns. D. Ref.] In W. ist die Färbung unbeständig. Ein Tartreïn vermochte Vf. nicht zu isolieren. Die Rk. gestattet noch, 0,01 mg Weinsäure zu erkennen. Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Benzoësäure und Mineralstoffe stören die Rk. nicht, nur HNO_3 und HNO_2 liefern mit Resorcin eine die Rk. verdeckende Blaufärbung. Bei Ggw. von organ. Substanzen, wie Zucker, Gummi etc., fällt man Weinsäure zuvor als Pb-Tartrat und isoliert daraus die Weinsäure. — Andere Phenole, wie Phloroglucin und Pyrogallol, liefern in konz. H_2SO_4 weniger charakteristische Färbungen mit Weinsäure. (RFa. **4**. 137—38.) HEFELMANN.

Ludwig Reuter, *Über eine interessante Reaktion des p-Phenetidins u. Phenacetins.* 1. Einw. von *Chloralhydrat* auf unreines *Phenacetin.* Schm. man in einem kleinen Reagensglase 2,5 g Chloralhydrat bei Wasserbadtemperatur, fügt zur Schm. 0,5 g

Phenacetin u. schüttelt durch, so wird letzteres gel. Die Lsg. ist klar und farblos, wenn absolut reines, d. h. von p-Phenetidin freies Phenacetin vorliegt, und wenn die Lsg. nur 2—3 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt wird; enthält das Phenacetin dagegen auch nur Spuren von p-Phenetidin, so färbt sich die Schm. sofort mehr oder minder intensiv violett, rotviolett bis blauviolett. p-Phenetidinfreies Phenacetin, das bei 5 Minuten langem Erwärmen mit Chloralhydrat farblos blieb, färbte sich bei längerer Digestionsdauer rosa. Chloralhydrat ist somit ein scharfes Reagens auf p-Phenetidin u. ein Identitätsreagens für Phenacetin, indem sich eine Lsg. desselben in Chloralhydrat nach $^1/_4$—$^1/_2$-stdg. Digestion im Wasserbade rosa färbt. Mit dieser Reaktion konnte Vf. noch 0,00033 g p-Phenetidin nachweisen. Von drei Handelsphenacetinen der Influenzazeit hielt nur eins die Probe aus, von fünf Phenacetinen aus diesem Jahre nur zwei. — 2. *Physiologische Wirkung des p-Phenetidins.* p-Phenetidin ist nach den Versuchen Vfs., welche dieser im Verein mit G. BRAATZ u. H. HEUCK anstellte, ein Gift, das, in sehr kleinen Dosen längere Zeit genommen, schwere Nierenerkrankungen, Nephritis und Albuminurie hervorruft. Hierdurch scheinen sich die öfter beobachteten Nebenwirkungen des Phenacetins zu erklären. — 3. Einw. von *Chloralhydrat auf p-Phenetidin.* Gieſst man das Reaktionsprod. von Chloralhydrat u. p-Phenetidin in k. W., so wird das W. intensiv violettblau gefärbt, u. es scheidet sich eine schmierige, dunkle M. ab, die sich in W. nur bei Ggw. von Chloralhydrat zl. l. Nach Entfernung des letzteren scheidet sich der gröſste Teil des Farbstoffes aus. Mit Chlf. oder Ä. kann man dem violettrot gefärbten, chloralhydratfreien W. den Rest des Farbstoffes entziehen. Beim freiwilligen Verdunsten hinterläſst Chlf. oder Ä. wohl ausgebildete, büschelförmig angeordnete, tiefrote, harte u. durchsichtige Krystalle, fast unl. in W., leichter l. in Öl, ll. in A. u. Chlf.; über deren Natur will Vf. noch weiter berichten.

Ein weniger scharfes Reagens für den Nachweis des p-Phenetidins ist das *Jod.* Man benutzt am besten eine wss. J-Lsg. von ca. 1 : 20000, die man durch Verd. von drei Tropfen Jodtinktur unter Zugabe von etwas KJ mit W. auf 200 ccm herstellt. Man schüttelt zur Ausführung der Probe 0,5 g Phenacetin mit 5 ccm dieser J-Lsg. tüchtig durch und filtriert ab. Das Filtrat von p-phenetidinhaltigen Phenacetinen ist deutlich rosa gefärbt. Während jedoch die Grenze der Rk. bei Chloralhydrat bei ca. 1 : 40000 liegt, ermittelte Vf. dieselbe bei J-Lsg. zu 1 : 15000. Die Intensität der Farbreaktion nimmt beim Stehen in der Kälte nur wenig zu, mehr bei 30°. (PZtg. **36**. 185—86. 192.) HEFELMANN.

E. Baudin, *Aufsuchung von Harzöl im Terpentinöle.* Zur Untersuchung von Terpentinöl auf einen Zusatz von Harzöl hat AIGNAN (**90**. I. 221) ein Verfahren angegeben, zu dessen Ausführung der Besitz eines Polarisationsapparates notwendig ist. Einfacher ist folgender Nachweis. Man bringt einen Tropfen des verdächtigen Terpentinöles auf die untere Ecke eines Blattes ungeleimten Papieres, z. B. Seidenpapieres, u. läſst ihn freiwillig verdunsten, indem man das Papier mittels einer Stecknadel am anderen Ende fixiert. Ist das Terpentinöl rein, so hinterbleibt auf dem Papiere kein Fleck, wogegen Harzölgehalt sofort einen merkbaren öligen Fleck hinterläſst. In zweifelhaften Fällen, z. B. bei einem Harzölgehalte unter 20%, verdunstet man 20—30 Tropfen des Terpentinöles bis auf 6—8 Tropfen u. verfährt dann weiter wie angegeben. (JPCh. [5.] **23**. 279—80. 15/3.) PROSKAUER.

Eduard Fabini, *Nachweis des Phenerythrens in rot gewordener Carbolsäure* (**91**. I. 356. 401. 448. 619). Als rote Carbolsäure versteht man eigentlich eine solche, welche ihre Farblosigkeit eingebüſst hat, also auch die mehr oder weniger gelb gefärbte. Der im Nachstehenden geschilderte Nachweis des Phenerythrens hat also nur für die wirklich rot gewordene Carbolsäure Geltung. 10—12 ccm chemisch reine H_2SO_4 werden mit dem doppelten Volum der Carbolsäure überschichtet; an der Be-

rührungsfläche beider Schichten entsteht ein orange gefärbter Ring mit mehr oder minder violettblauer Zone. Letztere ist für das Phenerythren charakteristisch. Nimmt man die gewöhnliche englische H_2SO_4, so entsteht noch ein dritter, grüner Ring, vermutlich vom Fe-Gehalte der Säure herrührend. Ist die Carbolsäure nicht flüssig genug, so setzt man wenig verd. A. zu. (PP. **24.** 185—86. März. Jassy.) PROSK.

E. Guenez, *Mafsanalytische Bestimmung der Gerbsäure.* Anstatt des LÖWENTHAL'schen Permanganatverfahrens titriert Vf. eine mit reinem Tannin eingestellte Brechweinsteinfarbstofflsg. mit der zu unters. Gerbstofflsg. bis zur Entfärbung der über dem Farblack stehenden Fl. Gallussäure wirkt nicht störend auf diese Tannintitration ein, da sich mit dieser nicht sofort ein Antimongallat bildet. — Als Mafsflüssigkeit dient eine Lsg. von 13 g Brechweinstein u. 1 g Grün Poirier 4JE in 1 l W. Man löst beide Körper für sich, vermischt beide Lsgg. u. filtriert. Diese Lsg. stellt man mit einer Lösung von 5—6 g absolut trockenen Äthertannins in 1 l ein. Die Tanninlsg. wird mit etwas alkoh. Thymollösung zur Verhinderung des Schimmelns versetzt. Zur Titerstellung bringt man 20 ccm der Brechweinsteinfarbstofflösung in ein Gläschen von 3,5 cm Durchmesser, verdünnt mit 20 ccm W. und läfst aus einer Bürette Tanninlösung in die sd. Fl. unter jedesmaligem Aufkochen bis zur völligen Entfärbung, erst in ganzen Kubikzentimetern, zuletzt in Tropfen zufliefsen. — Diese Methode soll sich zur Gerbstoffbestimmung in Extrakten eignen. Das Resultat wird stets ein Ausdruck derjenigen Gerbstoffmenge sein, welche einer bestimmten Menge Tannin äquivalent ist. Für Wein ist das Verfahren unbrauchbar. (RFa. **4.** 135—36.) HEFELMANN.

Ulrich Hausmann, *Praktische Erfahrungen über Zuckerbestimmungen im Harn.* Die noch sehr viel benutzten Prüfungen, die sich auf Reduktion der Cu- und Bi-Salze gründen, haben nur negativen Wert. Viele Harne, die stark reduzierend wirken, enthalten gar keinen Zucker. Bei der Phenylhydrazinprobe erhält man häufig braune, amorphe Ndd., die bei geringem Zuckergehalte den für Dextrose charakteristischen Nd. nicht erkennen lassen. Die häufig sich findenden linksdrehenden Harne machen auch die Best. des Zuckers durch Polarisation fehlerhaft. Die einzig sichere Methode ist noch die Gärungsprobe. Für den qualit. Nachweis wird der Harn zunächst durch Kochen von seinem Gasgehalte befreit; dieser kann oft 10 % am Vol. des Harnes betragen. Der erkaltete Harn wird mit reiner Hefe versetzt in ein U-förmiges Glasrohr gefüllt, dessen einer Schenkel länger als der andere und an der Spitze zugeschmolzen ist. Man hält 2—3 Std. auf 35—40°, wobei schon bei Ggw. kleiner Zuckermengen ($^1/_{20}$ %) eine grofse Gasblase sichtbar ist. Zur quant. Bestimmung ermittelt man zuerst das Reduktions-, dann das Drehungsvermögen, läfst ferner ausgären und bestimmt nach der Gärung dieselben Eigenschaften wieder. Die Differenz der beiden Bestimmungen ergiebt den richtigen Zuckergehalt. Auch die Methode, die D. vor u. nach der Gärung zur Berechnung des Zuckergehaltes zu benutzen, liefert bei sehr vorsichtiger Arbeit brauchbare Resultate. (VDN. **63.** II. 205. [18/6.* 90.] Bremen. PROSKAUER.

G. E. Patrick, *Neues Verfahren zur Bestimmung des Butterfettes in der Milch.* Die Milch wird mit einem Gemisch, welches aus 9 Vol. reiner 90%iger Essigsäure, 5 Vol. H_2SO_4 D. 1,83, 2 Vol. HCl, D. 1,19, und so viel Glaubersalz, als sich in der Fl. l., besteht, in einer engen Röhre gekocht. Dabei l. sich alle Bestandteile der Milch zu einer klaren Fl. mit Ausnahme des Fettes, welches unverändert bleiben soll und auf der Fl. schwimmt, und dessen Menge an einer an der Glasröhre angebrachten Skala abgelesen wird. Das Verfahren soll Ergebnisse liefern, die mit den gewichtsanalytisch erhaltenen gut übereinstimmen. (JACh. **5.** 83; ChZ. **15.** Rep. 83—84.) BODLÄNDER.

C. Besana, *Bestimmung der freien Säuren in der Butter.* Zur Abscheidung der

freien Fettsäuren aus der Butter verwendet Vf. A., der bei mäfsiger Wärme die Fettsäuren l., von den Glyceriden aber fast nichts aufnimmt. Man schm. 20 g Butter auf dem Wasserbade, trennt von der Buttermilch, filtriert und wägt 10 g des noch flüssigen Fettes in einen Cylinder von 40 ccm Inhalt und 17—18 mm Durchmesser, welchen man mit einem guten Stopfen verschliefst. Man erwärmt das Fett etwas durch Eintauchen in ein Wasserbad von 45—50° und behandelt nun wie folgt mit 45 ccm 95%-ig. A. in drei Portionen. In den Cylinder werden zunächst 15 ccm A. gegeben, worauf man einige Minuten in dem Wasserbade erwärmt, dann den Cylinder herausnimmt, etwa 1 Minute lang schüttelt, behufs Mischung beider Fll., und nun wieder den Cylinder in das Wasserbad taucht, bis sich der A. von der öligen Schicht getrennt hat. Letzterer wird vorsichtig in einen ERLENMEYER-Kolben dekantiert u. dieselbe Behandlung noch zweimal mit je 15 ccm A. wiederholt. Man titriert nun die alkoh. Lsg. mit $^1/_{10}$-Normal-NaOH-Lsg. bei Ggw. von 0,5 ccm Phenolphtaleïn (0,5 g auf 1 l 50%-ig. A.). — Vf. nennt die Zahl Kubikzentimeter $^1/_{10}$-Normal-NaOH-Lsg. den „Säuregrad“, nicht Rancidītätsgrad der Butter, weil die durch Geruch und Geschmack erkennbare Rancidität der Butter nicht immer der Menge der in der Butter enthaltenen Säure proportional ist. Vf. zeigt an drei Beispielen, dafs gerade die ranzigste Butter oft einen sehr geringen Säuregrad haben kann und dafs die Entwickelung der Rancidität und Acidität keineswegs parallel laufen. (ChZ. **15**. 410. Lodi.) HEFELMANN.

Frank T. Shutt, *Milchanalyse nach der Asbestmethode.* Auf Grund zahlreicher vergleichender Analysen, die nach der von MACFARLANE empfohlenen Methode, die Milch durch Asbest aufzusaugen, und nach den anderen üblichen Methoden angestellt worden, empfiehlt der Vf. für die Fettbestimmung in der Milch die Methode von MACFARLANE als die genaueste und schnellste. An Stelle der SOXHLET'schen Extraktionsröhren wendet der Vf. die STUTZER'schen an, mit denen man eine gröfsere Anzahl Extraktionen gleichzeitig vornehmen könne, und durch die auch das Fett vollständiger ausgesogen würde. (Trans. Roy. Soc. Canada. Sekt. III. 1890; ChN. **63**. 160—61.) BODLÄNDER.

Samuel J. Hinsdale, *Methode zum Nachweis und zur Bestimmung von Petroleum in Terpentinöl.* 10 Tropfen reines Terpentinöl sollen, in einem Uhrglas auf einem Wasserbade von etwa 77° erwärmt, innerhalb 7 Minuten vollkommen verdunstet sein, bei Ggw. von Petroleum aber einen Rückstand hinterlassen. Zur Bestimmung der Menge des Petroleums erwärmt man gleichzeitig in zwei Uhrgläsern je 10 Tropfen des zu prüfenden und reinen Terpentinöls auf demselben Wasserbade und wägt sofort, nachdem das reine Terpentinöl verdunstet ist, den Rückstand im anderen Glase. (ChN. **63**. 161.) BODLÄNDER.

Patente.

W. Spilker und **C. Löwe**, Berlin. *Darstellung von Soda, Pottasche und Chlor auf elektrolytischem Wege.* Eine Reihe von elektrolytischen Bädern wird treppenartig aufgestellt, und zwar so, dafs die Kathoden- mit den Kathoden-, die Anoden- mit den Anodenräumen kommunizieren. Die Kathodenräume sind mit Carbonat-, die Anodenräume mit entsprechender Chloridlsg. gefüllt. Wird nun in den Kathodenraum des obersten Bades kontinuierlich ein Strom von Kohlensäure eingeleitet, und läfst man gleichzeitig in den Anodenraum des obersten Bades kontinuierlich frische Chloridlsg. zufliefsen, so fliefst aus dem untersten Kathodenbade kontinuierlich fertige Carbonatlsg. ab, die durch Krystallisieren auf krystallisierte Soda verarbeitet werden kann, während gleichzeitig aus dem verschlossenen Anodenraume des untersten Bades ein kontinuierlicher Chlorgasstrom erhalten wird. (Vgl. HEMPEL **89**. II. 104. Pbl. **12**. 186. DRP. 55172. 25/5. 88.)

C. Roth, Hennickendorf, Post Tasdorf-Rüdersdorf. *Darstellung von Ammoniumnitrat und Alkalisulfat durch Umsetzung von Ammoniumsulfat und Alkalinitrat.* Das im Patent Nr. 53 364 beschriebene Verfahren stützt sich auf die Wahrnehmung, daſs schwefelsaure Alkalien im geschmolzenen Ammoniumnitrat selbst nahezu unl. sind. Für die Abscheidung der Alkalisulfate ist die Entfernung des Wassers aus dem Reaktionsprod. unbedingt erforderlich. Nach diesem Zusatzpatente soll die Verflüchtigung der durch Erhitzen unter gewöhnlichem Druck bis zu einer Temperatur von 110° C. noch nicht verjagten letzten Wassermengen unter vermindertem Druck geschehen, um die bei höher steigender Temperatur unvermeidlichen Verluste an Ammoniumnitrat zu vermeiden. (Pbl. **12.** 128. DRP. 55 155. 15/2. 90.)

R. Espenschied, Elberfeld. *Darstellung von Kalilauge aus Kaliumsulfat.* In einem mit Rührwerk versehenen Gefäſse wird eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Kaliumsulfat mit einer der Hälfte des gelösten Salzes äquivalenten Menge zu steifem Brei gelöschten Kalkes ohne Erwärmen verrührt und die Fl. durch Zugeben von grobgepulvertem Kaliumsulfat stets mit diesem Salze gesättigt erhalten. Bei ungehindertem Zutritt der Luft ist der Kohlensäuregehalt derselben durch Vermehrung des Kalkzusatzes unschädlich zu machen.

Man kann auch anfänglich eine bei höherer Temperatur, z. B. 50° C., mit Kaliumsulfat gesättigte Lsg. anwenden und diese sich während des Verrührens mit Kalk bis auf gewöhnliche Temperatur abkühlen lassen.

Nimmt die alk. Beschaffenheit der Fl. nicht mehr zu, so wird die Lauge von dem entstandenen Gips durch Filtrieren und Abnutschen (oder auch durch Auspressen des Gipses) getrennt. Die vom Gips getrennte kaustische Lauge wird unter möglichster Abhaltung von Kohlensäure eingedampft, das auskrystallisierende Kaliumsulfat ausgeschöpft und schlieſslich ein von Sulfat freies Kali gewonnen. Die Waschwässer des Gipses dienen zum Auflösen neuer Mengen Kaliumsulfat. (Pbl. **12.** 187. DRP. 55 177. 16/1. 90.)

Silesia, Verein chemischer Fabriken, Ida- und Marienhütte bei Saarau, Schlesien. *Nutzbarmachung des beim Aufschlieſsen fluorhaltiger Phosphate auftretenden Fluorsiliciums zur Darstellung künstlichen Kryoliths.* Zur Darstellung eines künstlichen, kieselsäurefreien Kryoliths an Stelle eines Gemisches von Kryolith und Kieselsäure, wie solches nach Patent Nr. 53 045 aus dem beim Aufschlieſsen fluorhaltiger Phosphate auftretenden Fluorsilicium erhalten wird, wendet man nach diesem Zusatzpatente die zur Zersetzung der Kieselfluorwasserstoffsäure erforderliche Thonerde und die Alkalien in der Form einer verdünnten, gleichzeitig Alkalicarbonat enthaltenden Alkalialuminatlsg. an. Infolge dessen bleibt alle aus der Zersetzung der Kieselfluſssäure entstehende Kieselsäure in der kohlensäurehaltigen Fl. gelöst, und die Kryolithverbindung fällt frei von Kieselsäure nieder. (Pbl. **12.** 97. DRP. 55 153. 25/12. 89. — Zus.-Pat. zu Nr. 53 045. 19/9. 89. C. **91.** I. 216.)

Notizen.

Babcock, *Einfluſs des Melkverfahrens auf die Menge und Güte der Milch.* (Braunschweigische landw. Ztg. 1890. 169. Daselbst nach Jahresbericht der landw. Vers.-St. d. Univ. Wisconsin; Bied. **20.** 126—29.)

E. Nickel, *Über die Beweisführung in der Zonenlehre. Mit drei Textfiguren.* (ZKr. **18.** 620—24. 13/3. Berlin.)

J. v. Ehrenwerth, *Zur Frage der direkten Eisenerzeugung. I. Der direkte Prozeſs „Conley-Lancaster“.* (Ö. **39.** 35—40.)

E. Peters, *Der Flammofenbetrieb zu Argo in Colorado.* (BHZ. **50.** 46—47.)

Garrison, *Französische Eisenwerksprodukte auf der Pariser Ausstellung. Firminy-Stahlwerke. Commentry-Fourchambault Comp.* (BHZ. **50.** 41—42.)

Schluſs der Redaktion: den 14. April 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band I. No. 19. 6. Mai.

Organische Chemie.

I. Bewad, *Über tertiäre Nitrokohlenwasserstoffe der Fettreihe.* Tertiäre Nitroverbb. der Fettreihe sind mit Sicherheit nicht bekannt; sie sind insofern von Interesse, als sie sich wie die aromatischen Nitroverbb. verhalten müssen. Die MEYER'sche Rk. zur Darst. aus tertiären Jodiden u. Silbernitrit versagte, die Darst. gelang nach z. B.:

$$CH_3.CBr(NO_2).CH_3 + Zn(CH_3)_2 = CH_3.C(CH_3)(NO_2)CH_3 + ZnBr.CH_3$$

und

$$CH_3.CBr_2NO_2 + 2Zn(CH_3)_2 = CH_3.C(CH_3)_2NO_2 + 2ZnBr.CH_3.$$

In beiden Fällen entsteht tertiäres Nitrobutan, aus Bromnitropropan wird die bessere Ausbeute erhalten, doch auch hier nur 20°/₀° der berechneten. *Tertiäres Nitrobutan,* $C(CH_3)_3NO_2$, F. 24°, K_{748}. 126—126½, unl. in W., ll. in Ä., A., Bzl., leichter als W. (B. **24.** 973—77. 13/4. [1/4.] Nowaja Alexandria.) WAGNER.

T. H. Easterfield, *Die Oxydation von Mannitol durch Salpetersäure. α-Mannosaccharinsäure.* Die neueren Unterss. von E. FISCHER u. seiner Schüler ergeben, daſs, während Mannose leicht u. fast vollständig zu Mannitol reduziert wird, Dextrose nur schwierig in dasselbe übergeht. Wegen dieser engeren Beziehung des Mannitols zur Mannose als zur Dextrose schien es wahrscheinlich, daſs ebenso wie Mannose auch Mannitol bei der Oxydation durch HNO_3 nicht in Zuckersäure, sondern in *Mannosaccharinsäure* übergehen würde. Diese Vermutung bestätigte sich; die entstehende Säure geht leicht in ein Doppelaceton über. (LChS. [19/3.*]; ChN. **63** 176.) BODLÄNDER.

Serg. Fokin, *Oxydation der Diallyloxalsäure mit Kaliumpermanganat.* BULITSCH (**89.** I. 370) hat gezeigt, daſs Diallyloxalsäure beim Oxydieren mit Salpetersäure nach Art vieler anderer ungesättigter Säuren eine Oxysäure vom gleichen Kohlenstoffgehalte giebt, die dann infolge des Vorhandenseins eines α-Hydroxyls mit γ-Lage ein Lakton (Tetraoxyoktolakton):

$$\begin{array}{l}CH_2OH.CHOH.CH_2.COH\ .\ CO\\ \qquad\qquad\qquad\qquad\ \dot{C}H_2.CH\dot{O}.CH_2OH\end{array}$$

liefert. Die Bildung dieses Laktons war auch für die Oxydation mittels $KMnO_4$ zu erwarten, wenn auch SCHATZKY's (**87.** 142) diesbezügliche Unters. nicht zu dessen Auffindung führte. Verf. stellte zunächst aus der Diallyloxalsäure mit KOH deren K-Salz dar u. behandelte dieses unter starker Kühlung mit einer 1°/₀igen wss. Lsg. von $KMnO_4$ (3—4 Atome O auf 1 Mol.); letztere Lsg. wurde tropfenweise zugesetzt. Nach 24 Stunden wurde von den Oxyden des Mangans abfiltriert u., nachdem die Abwesenheit neutraler Prodd. konstatiert wurde, über der freien Flamme, zum Schluſs am Wasserbade abgedampft, mit H_2SO_4 zers. u. abdestilliert. Im Destillate wurde an flüchtigen Säuren nur Ameisensäure gefunden. Dem Destillationsrückstande wurden mit Ä. Reste unangegriffener Diallyloxalsäure, sowie auch Ameisensäure u. Oxalsäure entzogen u. die zur Trockne gebrachte Lsg. mit A. behandelt. Aus der α-Lsg. wurde nach Entfernung des A. mit $PbCO_3$ Oxalsäure ausgeschieden, aus dem Filtrate

mit H_2S Blei ausgefällt, die Lsg. eingedickt und durch Behandeln mit A. u. Ä. von den mineralischen Bestandteilen befreit. Die so gewonnenen Lsgg. lieferten nach dem Abdestillieren des A.-Ä. als Hauptprodukt eine sirupdicke Fl. von bräunlicher, nach dem Behandeln mit Kohle gelber Farbe, ähnlich den beim Oxydieren mit HNO_3 erhaltenen Lakton ll. in A. u. W. u. fast unl. in Ä., in seinen chem. Eigenschaften jedoch davon einigermaſsen abweichend. Die weitere Unters. lieſs das Prod. als ein Gemenge eines Tetraoxyoktolaktons $C_8H_{14}O_6$ u. Laktonsäure $C_7H_{10}O_6$ erkennen, deren Trennung in folgender Weise geschah. Die wss. Lsg. wurde wiederholt mit $BaCO_3$ behandelt, zur beginnenden Krystallisation eingedampft u. mit A., zuletzt mit etwas Ä. das Ba-Salz der *Laktonsäure*, $C_7H_{10}O_6$, herausgefällt. Letztere (aller Wahrscheinlichkeit nach $COOH.CH_2.COH.CH_2.CH.CH_2OH$) ist eine sirupdicke gelbe Fl. von
CO——O
saurem Geschmacke. Ihr Ca-Salz $CaC_7H_{10}O_7$ ist in W. wl.; das Ba-Salz, $BaC_7H_{10}O_7$, aus der Säure mit BaO_2H_2 dargestellt, stellt eine leicht zerreibliche gummiartige M. vor; das mit $BaCO_3$ dargestellte Salz entspricht der Zus. $Ba(C_7H_9O_7)_2$ (alle drei nach dem Trocknen bei 120°). Das *Tetraoxyoktolakton* $C_8H_{14}O_6$ ist in reinem Zustande eine sirupdicke Fl. von süſsem Geschmack. Sein Ca-Salz, $Ca(C_8H_{15}O_7)_2$, krystallisiert mit $2H_2O$, das Ba-Salz ist wasserfrei, amorph. Das Lakton ist als von dem bei der Oxydation mit HNO_3 erhaltenen verschieden zu betrachten. Es spricht dafür der Umstand, daſs das Ba- u. Ca-Salz des neuen Laktons nicht W. abzuspalten und in $(C_8H_{13}O_6H)_2Me''$ zu überzugehen vermag, wie auch das Lakton keine basischen Salze der Zus. $C_8H_{12}O_6Me''$ u. $(C_8H_{13}O_7)_2Me''_3$ liefert. Verf. betrachtet daher dieses neue Lakton als $CO_2H.CH_2.COH.CH_2.CH.CH_2.OH$. (Ž. **22**. I. 522—35. Saytzeff's Lab.
CO——O
Univ. Kasan.) JanečEK.

Th. Zincke u. **Fr. Küster**, *Über Propylidenessigsäure aus Malonsäure und aus o-Amidophenol.* In der **90**. I. 385 referierten Mitteilung hatten Fittig u. Fränkel für möglich erachtet, die von den Vffn. aus Brenzkatechin, resp. o-Amidophenol erhaltene Propylidenessigsäure sei Äthylidenpropionsäure. Sowohl diese Propylidenessigsäure als auch die mit ihr identische aus Propionaldehyd u. Malonsäure sind aber thatsächlich als Propylidenessigsäure, $CH_3.CH_2.CH:CH.COOH$, und nicht als Äthylidenpropionsäure, $CH_3.CH:CH_2.CH_2.COOH$, zu betrachten, weil letztere nach Anlagern von HBr beim Kochen mit W. Valerolakton liefern muſs. Es entstehen aber nur minimale Mengen von Valerolakton. (B. **24**. 908—11. 13/4. [25/3.] Marburg. Univ.-Lab.) Wagner.

S. Tanatar u. **H. Tschelebijew**, *Die spezifischen Gewichte einiger isomerer Säuren.* Die Bestimmungen geschahen pyknometrisch mit getrocknetem Astralin von D. = 0,848 als Medium bei 18,5 bis 20°. Wenn auch die unters. Säuren darin unl. sind, wurde doch, um einer selbst minimalen Löslichkeit gerecht zu werden, das Astralin stets 24 Stunden lang mit der betreffenden Säure digeriert, dann dessen D. neu bestimmt u. erst jetzt die D.-Bestimmung der Säure vorgenommen. Nach Eintragung der Säure wurde das Pyknometer unter die Glocke der Luftpumpe (5 bis

	Mittl. D.	Mol.-Vol.	F.
Fumarsäure	1,625	71,38	oberhalb 200°
Maleïnsäure	1,590	72,95	130°
Bernsteinsäure	1,554	75,93	180°
Isobernsteinsäure	1,455	81,09	130°
s-Dimethylbernsteinsäure, fumaroïde Form	1,314	111,11	192°
do. maleïnoide Form	1,339	109,03	123°C.

10 mm) gebracht. Die Resultate sind in der vorstehenden Tabelle verzeichnet. (Ž. **22**. I. 548—49. 1(13)/11.* 90.) JANEČEK.

A. E. Tutton, *Krystallform des Kalksalzes der optisch aktiven Glycerinsäure.* (JCh. **59**. 233—38. — C. **91**. I. 699.) ARENDT.

W. H. Perkin, jun., *Acetylcarbinol (Acetol)*, $CH_3.CO.CH_2OH$. Zur bequemeren Darst. des Acetylcarbinols (vergl. PERKIN u. TINGLE **90**. I. 100) geht der Vf. vom Monochloraceton aus, welches er durch Behandlung mit Kaliumacetat in alkoh. Lsg. in Acetylcarbinylacetat, $CH_3.CO.CH_2.OC_2H_3O$, verwandelt. Dieses wird in W. gel. u. mit frisch gefälltem Bariumcarbonat erhitzt, bis nichts mehr in Lsg. geht. Die klare Lsg. wird rasch bei 100 mm Druck destilliert u. das Destillat wird unter gewöhnlichem Drucke u. Anwendung einer langen GLINSKY'schen Kolonne fraktioniert destilliert. Nach wiederholter Fraktionierung erhält man ein Prod. mit 90% Acetylcarbinol, welches mit reinem Ä. behandelt und unter vermindertem Drucke fraktioniert wird.

Acetylcarbinol hat $K._{760}$ 147° u. $K._{250}$ 120—122°; in einer Kältemischung erstarrt es zu einer harten, krystallinischen M. $D^{15}{}_{15}$. 1,07915, die magnetische Drehung beträgt 3,650. Durch Natriumamalgam geht es vollständig in *Methylglykol*, $CH_3.CH(OH).CH_2.OH$, K. 188°, über. (LChS. [12/3.*]; ChN. **63**. 175.) BODLÄNDER.

Arthur W. Bishop u. W. H. Perkin jun., *Die Einwirkung von Dichloressigäther auf Natriummalonsäureäther.* Erhitzt man eine alkoh. Lsg. von 2 Mol. Malonsäureäther, 2 Mol. Natriumäthylat u. 1 Mol. Dichloressigäther am Rückflußkühler, so scheidet sich schnell NaCl aus u. es entsteht ein Gemisch, welches durch fraktionierte Destillation in zwei Körper zerlegt wird, den *Äthylentricarbonsäureäther*, $(CO_2.C_2H_5)_2C:CH.CO_2.C_2H_5$, u. den *Propanpentacarbonsäureäther*, $CH(CO_2.C_2H_5)_2.CH(CO_2.C_2H_5).CH(CO_2.C_2H_5)_2$. Der erstere ist ein farbloses Öl vom $K._{100}$ 203—205°, welches bei der Verseifung Äthylentricarbonsäure bildet, die bei Erhitzung auf 180° völlig in Fumarsäure u. CO_2 zerfällt. Der andere Äther ist ein sehr dickflüssiges Öl, welches ohne Zers. unter 80 mm Druck bei 265° sd. u. bei der Verseifung Propanpentacarbonsäure bildet, die, auf 180° erhitzt, in CO_2 u. Tricarballylsäure, $CO_2H.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$, zerfällt. (LChS. [19/3.*]; ChN. **63**. 175.) BODLÄNDER.

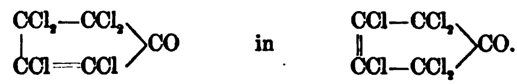
J. W. Brühl, *Beziehungen zwischen den Verbrennungswärmen und den Strukturformeln der Alkylenoxyde, des Acetaldehyds und seiner Polymeren, des Trimethylens und Benzols.* Die dem Äthylenoxyd u. analogen Verbb. auf grund ihrer Bildungsweise zugeschriebene Struktur ist nie in zwingender Weise bewiesen worden. Man formuliert diese Körper derart, daß sie als gesättigte ätherartige Gebilde erscheinen, während sie sich thatsächlich durch ein so ausgesprochenes Additions- u. Polymerisationsbestreben auszeichnen, daß sie hiernach zu den ungesättigten Verbb., z. B. nach dem Strukturschema $—CH_2—CH_2—O—$ gezählt werden könnten. Für diese Auffassung lassen sich sogar scheinbar gewisse, aus den stereochemischen Verhältnissen geschöpfte Argumente anführen. Allein mit solchen thermodynamischen Schlüssen auf chemische Konstitution kann man nicht vorsichtig genug sein, denn dieselben sind geeignet, sehr leicht irre zu führen, u. haben nachweislich schon zu den größten Irrungen geführt. Wie sehr hier Vorsicht geboten, zeigt Vf. an einigen Beispielen, dem Acet-, Par- u. Metaldehyd, dem Trimethylen u. Benzol. Vf. glaubt, daß die vorhandenen chemischen u. kalorimetrischen Thatsachen nicht hinreichen, um den Alkylenoxyden die eine oder die andere Konstitutionsformel mit Bestimmtheit zuschreiben zu können, und derselbe hat es daher für angezeigt gehalten, dieser Frage von anderer Seite nahe zu treten. (B. **24**. 650—56. 9/3. Februar. Heidelberg.) SACHSSE.

Th. Zincke u. Fr. Küster, *Über das Verhalten von Hexachlor-o-diketo-R-hexen beim Erhitzen und gegen Phosphorpentachlorid.* Das Diketon $C_6Cl_6O_2$ (**88**. 1382)

wird durch PCl_5 in C_6Cl_6 verwandelt, verhält sich also wie die Verb. $C_6Cl_8O_2$ aus Phloroglucin u. die beiden Ketochloride $C_6Cl_5HO_2$ u. $C_6Cl_7HO_2$ aus Resorcin. Bei weniger energischer Einw. entsteht neben C_6Cl_6 eine Chlorphosphorverb., welche mit W. die Verb. $C_6Cl_5O.PO(OH)_2$ liefert, also wahrscheinlich selbst $C_6Cl_5OPCl_4$ ist. Tetrachlor-o-benzochinon liefert mit PCl_5 den Phosphorsäureäther u. C_6Cl_6. Auch beim Erhitzen geht die Diketoverb. hauptsächlich in C_6Cl_6 über, daneben entstehen die beiden Ketone C_5Cl_6O. Erwartet wurde Umlagerung von:



entsprechend der des Ketopentenderivates:



(B. **24**. 924—28. 13/4. [25/3.] Marburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

S. B. Schryver, *Die Asymmetrie des Stickstoffes in substituierten Ammoniumverbindungen.* Wenn der Stickstoff durch verschiedene Anlagerung der mit demselben verbundenen Radikale stereoisomere Verbb. zu bilden im stande ist, so müssen sich solche unter den Verbb. des fünfwertigen Stickstoffes eher finden, als unter denen des dreiwertigen, weil bei jenen die Möglichkeit verschiedener Lagerung der Radikale eine größere ist. Um dies zu prüfen, hat der Vf. gemeinsam mit COLLIE die Platinchloride, die aus den verschieden gemischten Methyl- u. Äthylammoniumbasen der Formeln $(CH_3)_3(C_2H_5)NOH$, $(CH_3)_2(C_2H_5)_2NOH$ u. $(CH_3).(C_2H_5)_3.NOH$ darstellbar sind, indem man tertiäre Amine mit Jodalkylen zusammenbringt, untersucht, aber keine krystallographischen Unterschiede zwischen den auf verschiedenem Wege dargestellten Verbb. erhalten.

Es wurden sodann quaternäre Ammoniumverbb. mit drei verschiedenen Radikalen dargestellt, indem 1. Methyljodid zu Diäthylisoamylamin, 2. Isoamyljodid zu Diäthylmethylamin u. 3. Äthyljodid zu Äthylmethylisoamylamin zugefügt wurde. Die Platinchloride der auf den drei Wegen dargestellten Ammoniumbasen erwiesen sich, wenn bei ihrer Darst. Wärme angewandt wurde, als identische nadelförmige, *rhombische* Krystalle. Wurden aber zur Darst. der Platindoppelsalze die nach den Methoden 1. u. 2. entstehenden Lsgg. im Vakuum eingedampft, so schieden sich nadelförmige *monokline* Krystalle aus, während unter denselben Bedingungen nach Methode 3. in der Kälte wie in der Wärme die rhombischen Krystalle erhalten wurden. Beim Lösen der monoklinen Krystalle u. Eindampfen der Lsg. in der Wärme schieden sich die rhombischen Krystalle aus; dieselbe Umlagerung erfolgte auch beim Einengen bei gewöhnlicher Temperatur, wenn ein Überschuſs von HCl zugesetzt wurde. Der Vf. nimmt an, daſs die Verschiedenheit der Krystallform auf verschiedene Lagerung der Radikale Äthyl, Methyl, Isoamyl u. Chlor rund um das Stickstoffatom zurückzuführen sei, u. daſs demzufolge stereoisomere quaternäre Ammoniumverbb. existenzfähig seien. (LChS. [19/3.*]; ChN. **63**. 174—75.) BODL.

E. Schulze und **A. Likiernik**, *Konstitution des Leucins.* Von dem Leucin wissen wir nur, daſs dasselbe als Amidocapronsäure anzusehen ist, aber es ist nicht bekannt, von welcher Capronsäure es sich ableitet. HÜFNER (**70**. 178) hat einen Beitrag zur Lsg. dieser Frage zu liefern gesucht, indem er zwei synthetisch dargestellte Amidocapronsäuren mit Leucin verglich. Nach unseren jetzigen Kenntnissen können aber diese Verss. eine Entscheidung der Frage gar nicht bringen, denn das von HÜFNER angewandte Leucin war vermutlich optisch aktiv, während die beiden synthetisch dargestellten Amidocapronsäuren optisch inaktiv sind. Will man zu einem Resultate gelangen, so muſs man die letzteren mit inaktivem Leucin vergleichen,

welches man durch Erhitzen von Eiweifsstoffen mit Barytwasser auf 160° oder auch durch gleiche Behandlung von aktivem Leucin leicht darstellen kann. Wenn eine jener beiden synthetisch dargestellten Amidocapronsäuren die Struktur des Leucins besitzt, so mufs sie erstens die gleiche Löslichkeit zeigen wie das inaktive Leucin, zweitens mufs sie bei Einw. von Penicillium glaucum ein aktives Isomere liefern, welches mit dem in gleicher Weise von Schulze u. Bosshard (**85**. 53; **86**. 214) aus inaktivem Leucin dargestellten Produkt in den Eigenschaften übereinstimmt, drittens endlich mufs sie bei Einw. von salpetriger Säure die gleiche Oxycapronsäure liefern, wie das inaktive Leucin. In allen diesen Punkten stimmt nur die α-Amidoisobutylessigsäure, welche Vff. aus dem Isovaleraldehydammoniak u. Blausäure nach bekannter Methode dargestellt haben, mit dem inaktiven Leucin (dargestellt durch Erhitzen pflanzlicher Eiweifsstoffe mit Barytwasser auf 160°) überein. Ein Teil α-Amidoisobutylessigsäure braucht bei 13° 105 Tle. W. zur Lsg., für inaktives Leucin wurde früher von den Vff. eine Löslichkeit von 1 : 102,4 bei 21° u. von 1 : 106,5 bei Zimmertemperatur gefunden. Die durch Einw. von Penicillium glaucum aus α-Amidoisobutylessigsäure erhaltene aktive Modifikation ergab $[\alpha]_D = -17{,}4°$, also das gleiche Drehungsvermögen wie die von Schulze u. Bosshard bei Einw. von Penicillium glaucum auf inaktives Leucin erhaltene aktive Modifikation. Die in der angedeuteten Weise erhaltene Modifikation der α-Amidoisobutylessigsäure zeigte ferner auch eine Löslichkeit, welche derjenigen des aus dem inaktiven Leucin durch Penicillium glaucum entstandenen aktiven Prod. sehr nahe liegt u. bedeutend gröfser war als die der inaktiven Modifikation. Die aus der α-Amidoisobutylessigsäure erhaltene Oxysäure schm. endlich bei 50°, während die Oxysäure aus inaktivem Leucin bei 50—52° schm. Diese Ergebnisse führen zu dem Schlusse, dafs die α-Amidoisobutylessigsäure identisch mit Leucin ist. Allerdings kann derselbe zunächst nur für das von den Vff. verwendete Leucin (aus Conglutin) u. für die mit demselben übereinstimmenden Präparate anderer Herkunft ausgesprochen werden, da es denkbar ist, dafs nicht alle aus tierischen u. pflanzlichen Objekten darstellbaren Leucine identisch sind.

Während für die α-Amidoisobutylessigsäure Übereinstimmung mit Leucin gefunden wurde, gilt nicht das Gleiche für die normale α-Amidocapronsäure. Dieselbe erwies sich leichter in W. l. und gab bei Einw. von salpetriger Säure eine bei 60° schm. Oxysäure. Vff. weisen zum Schlusse noch darauf hin, dafs die aus dem inaktiven Leucin u. aus der α-Amidoisobutylessigsäure erhaltene Oxysäure verschieden von der Leucinsäure aus gewöhnlichem aktiven Leucin ist. (B. **24**. 669—73. 9/3. Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polyt.) Sachsse.

F. S. Kipping u. **W. H. Perkin jun.**, *Die Einwirkung von Reduktionsmitteln auf αα'-Diacetylpentan.* (JCh. **59**. 214—29. — C. **91**. I. 655.) Arendt.

A. Wohl, *Über Glukosoxim und Lävulosoxim.* Oxime gehen bekanntlich durch wasserentziehende Mittel in Nitrile über, aus Glukosoxim mufste ein Oxinitril, $C_4H_9O_4$.CH(OH).CN, entstehen, welches durch Verlust von HCN leicht in $C_4H_9O_4$.CHO übergehen würde. Es läge demnach eine Umkehrung der Kiliani-Fischer'schen Rk. vor. Die Oxime der Kohlehydrate zeigen nun sich gegen Alkali in der Kälte beständig, beim Abdampfen der Lsg. mit Alkali u. Wiederaufnahme der M. mit W. erhält man in dieser Lsg. Blausäurerk. Essigsäureanhydrid spaltet aus den Oximen unter gleichzeitiger Acetylierung nur W. ab, aus den Prodd. scheidet aber verd. kaltes Alkali schon Blausäure ab. Die Unters. wird fortgesetzt.

Lävulosoxim, $C_{12}H_{23}O_{11}N$, Nädelchen, F. 118°. (B. **24**. 993—96. 13/4. [9/3.].) Wagner.

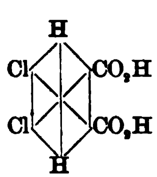
F. Emich, *Über die Biguanide.* Zur Ergänzung des kurzen Auszuges (**90**. I. 659) sei aus der jetzt vorliegenden Originalarbeit folgendes nachgetragen. Um die

Konstitution der Biguanide näher kennen zu lernen, wurden Spaltungsverss. mit denselben vorgenommen. Es stellte sich heraus, daſs sie gegen Säuren ziemlich beständig sind, leicht aber beim Kochen mit starken Basen, z. B. Barytwasser, gespalten werden. Aus *Biguanid* entstehen dabei Harnstoff u. Guanidin, aus *Methylbiguanid* Methylharnstoff, Harnstoff, Guanidin u. vielleicht auch Methylguanidin, aus *Phenylbiguanid* Phenylharnstoff, Harnstoff, Phenylguanidin u. Guanidin. Da sonach das substituierende Phenyl den Verlauf der Spaltung nicht bestimmt, so daſs nur Phenylharnstoff u. Guanidin oder nur Harnstoff u. Phenylguanidin gebildet wird, liegt hierin ein Beweis für den symmetrischen Bau des Biguanidmoleküls.

Durch Schmelzen gleicher Teile Diaminchlorhydrat mit gepulvertem Dicyandiamid u. längeres Erhitzen auf 130° bildet sich *Diäthylbiguanid*, $(C_2H_5)_2N.CNH.NH.CNH.NH_2$, dessen saures Sulfat die Formel $C_6H_{15}N_5.H_2SO_4 + 3H_2O$ u. F. 185° besitzt. Durch Erhitzen mit Barytwasser wurde daraus *Diäthylamin* abgespalten. Aus Diphenylaminchlorhydrat u. Dicyandiamid wird sowohl beim Zusammenschmelzen als beim Erhitzen der gemischten alkoh. Lsgg. *β-Diphenylbiguanid*, $(C_6H_5)_2N.CNH.NH.CNH.NH_2$, F. 160—162°, erhalten, dessen Nitrat, $C_{14}H_{15}N_5.HNO_3$, F. 201—203°, u. saures Sulfat, $[C_2H_5(C_6H_5)_2N_5].3H_2SO_4$, analysiert wurden. Da auch dieses zweifach substituierte Biguanid ein Diamin, das Diphenylamin, beim Erhitzen mit Barytwasser abspaltet, müssen die zweifach substituierten Biguanide die Formel $NH_2.CNH.NH.\underset{\overset{\|}{NH}}{C}.NRR$ besitzen; es scheint also, daſs die Amidogruppe von der Substituente bevorzugt wird, u. es ist wahrscheinlich, daſs auch bei Einw. primärer Basen Biguanide von der Formel $NH_2.CNH.NH.CNH.NHR$ entstehen. (MCh. **12**. 5—23. [22/1.*] Graz. Lab. d. techn. Hochschule.) BODLÄNDER.

J. W. Janovsky, *Über eine Reaktion der Dinitrokörper*. (Vorläufige Mitteilung.) Löst man einige Milligramme m-Dinitrobenzol in reinem Aceton, fügt tropfenweise 10%ige wss. Kalilauge zu u. läſst stehen, so tritt rotviolette Färbung auf, welche durch mehr KHO intensiver wird. Essigsäure ändert die Färbung in Dunkelrot, HCl in Gelb, KHO färbt die gelbe Lsg. nicht wieder rotviolett, sondern dunkelrot. m-Dinitrotoluol (1, 2, 4) giebt entsprechend königsblaue Färbung, die nach mehrstündigem Stehen oder durch Essigsäure violettrot wird, α-Dinitronaphtalin giebt blaustichige Rotfärbung, die durch Essigsäure eosinrot wird u. dann durch KHO wiederhergestellt wird. Nitrobenzol, o- u. p-Nitrotoluidin zeigen die Rk. nicht. (B. **24**. 971—72. 13/4. [1/4.] Reichenberg. Lab. d. k. k. Staatsgewerbeschule.) WAGNER.

Ad. Claus u. C. Groneweg, LXXXII. *Über die (4-5)-Dichlorphtalsäure und einige Derivate des o-Xylols*. Die Konstitution der zuerst von CLAUS und KAUTZ (B. **18**. 1374) dargestellten u. von C. GRONEWEG näher untersuchten (4-5)-Dichlorphtalsäure:



(F. 183°, farblose Nädelchen, ll. in A., Ä., Chlf., h. W.; sublimiert unter Übergang in das bei 143° schm. Anhydrid bei ca. 130°), wurde durch CLAUS und BERKEFELD festgestellt. Das aus dem Dichlor-o-xylol entstehende Dinitroderivat geht nämlich über die Diamidoverb. in das Dichlor-o-xylochinon über, wodurch für die beiden Nitrogruppen die Parabeziehung und somit für die beiden Chloratome die Stellung (4-5) gegenüber den Methylgruppen (1-2) des o-Xylols nachgewiesen ist. Die Oxydation des (4-5)-Dichlor-o-xylols zu der Dichlorphtalsäure geschieht durch verd. Salpetersäure (D. 1,13, Rohr). Das Anhydrid (F. 143°) geht im Gegensatz zu dem Anhydrid (F. 183°) der (3-6)-Dichlorphtalsäure nur sehr langsam durch W. (leichter durch Alkalilauge), in das Säurehydrat wieder über. — Salze der (4-5)-Dichlorphtalsäure: 1. Kalium- u. Natriumsalz (farbl. körnig, sehr ll. in W.); 2. Ammoniumsalz (Nädelchen); 3. Bariumsalz, $C_6H_2Cl_2^{4\cdot5}(CO_2)_2Ba +$

$2H_2O$, farblose quadratische Tafeln, ziemlich leicht löslich in h. W.; 4. Calciumsalz, $C_6H_2Cl_2^{4.5}(CO_2)_2Ca + 4H_2O$, farbl. Prismen, ll. in h. W. — Das Calciumsalz der (4-5)-Dichlorphtalsäure liefert bei der Destillation mit Natronkalk o-Dichlorbenzol (K. gegen 180°, hellgelbes Öl), welches mit HNO_3 (D. 1,5) in (4)-Nitro-(1.2)-dichlorbenzol (F. 43°) übergeht. — Entgegen den Angaben von JACOBSEN und KRÜGER (B. **18**. 1755) erhielten Vff. bei der Chlorierung von o-Xylol, ebenso wie nur das eine (4-5)-Dichlor-o-xylol (K. 127°), so auch nur ein Monochlor-o-xylol, nämlich (4)-Chlor-(1.2)-xylol (K. 195° und nicht 205°, wasserhelles, stark lichtbrechendes Öl). Derivate des letzteren sind: 1. (5)-Nitro-(4)-chlor-(1.2)-xylol, $C_8H_8.Cl.NO_2$ (F. 73°, kleine Nadeln aus Aceton), mittels HNO_3 (D. 1,5); 2. (5)-Brom-(4)-chlor-(1.2)-xylol, $C_8H_8.Cl.Br$ (F. 75°, farbl. Nadeln aus A.); 3. Nitro-(5)-brom-(4)-chlor-(1.2)-xylol, $C_8H_7Cl.Br.NO_2$ (F. 223°, farblose Prismen, ll. in Aceton, Chloroform); 4. (5)-Brom-(4)-chlorphtalsäure, $C_8H_4Cl.Br.O_4$ (F. 205°, sublimiert gegen 120° unter Bildung von bei 185° schm. Anhydrid), erhalten aus (5)-Brom-(4)-chlor-(1.2)-xylol durch Erhitzen (180—190°, 5—6 Stdn., Rohr), mit HNO_3 (D. 1,1); 5. (4.5)-Dichlor-(3)-brom-(1.2)-xylol, $C_6H(CH_3)_2^{1.2}Cl_2^{4.5}Br^3$ (F. 90°, farbl. feine Krystalle aus A.), aus Dichlor-o-xylol (K. 237°) mittels Br in der Kälte bei Gegenwart von Eisen. (Jpr. [2.] **43**. 252—59. 5/3. [Januar] Freiburg i. B. Univ.-Lab.) WACHTER.

W. H. Perkin jun. u. James Stenhouse, *Benzoylessigsäure und einige ihrer Derivate.* Benzoylessigsäureäther enthält ein Wasserstoffatom, welches leicht durch Natrium ersetzt wird u. die entstehenden Natriumverbb. bilden, mit Alkyljodiden behandelt, Ä. höherer Homologen der Benzoylessigsäure von der Formel $C_6H_5.CO.CHR.CO_2.C_2H_5$. In äther. Lsgg. dieser Körper l. sich Natrium, aber es wurde bisher keine allgemeine Methode gefunden, nach welcher disubstituierte Derivate des Benzoylessigäthers dargestellt werden konnten. Bei Behandlung der Monoderivate mit Alkyljodiden u. Natriumäthylat entstehen meist nur Spuren der Diderivate, die Hauptmenge wird unter Bild. von Benzoësäure, Fettsäuren etc. zersetzt. Fast die theoretische Ausbeute erhält man aber, wenn man Methylbenzoylessigäther mit Natriumäthylat u. Allyljodid in alkoh. Lsg. am Rückflußkühler erwärmt; es entsteht *Allylmethylbenzoylessigäther*, $C_6H_5.CO.C(CH_3)(C_3H_5).CO_2.C_2H_5$, $K._{225}$ 243—245°; bei der Verseifung bilden sich daraus Benzoësäure u. eine kleine Menge eines Ketons.

Dibenzoylessigsäure reagiert in alkal. Lsg. mit Hydroxylamin unter Bild. desselben *Phenylisoxazolons*, $C_6H_5.C.CH_2.CO$ (C und CO verbunden durch N——O), welches CLAISEN (**91**. I. 360) aus Benzoylessigäther u. Hydroxylamin erhalten hat. Bei Erhitzung mit Phenylhydrazin auf 180° wird Dibenzoylessigäther vollständig zers. und es entsteht *Benzoylphenylhydrazin*, $C_6H_5.CO.NH.NH.C_6H_5$. Bei der Reduktion von Dibenzoylessigäther entstehen *β-Phenylmilchsäure*, $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2H$, u. *Dihydroxydibenzoylessigsäure*, $[C_6H_5.CH(OH)]_2CH.CO_2H$, F. 188—190°.

Durch Einw. von Benzoylchlorid auf die Natriumverb. des Methylbenzoylessigäthers entsteht *Methyldibenzoylessigsäureäther*, $(C_6H_5.CO)_2.C(CH_3).CO_2.C_2H_5$, ein dickes Öl, welches weit weniger beständig ist als der Dibenzoylessigäther, u. bei der Verseifung fast ganz unter Bildung von Benzoësäure zers. wird. Wird Benzoylessigäther mit Natriumäthylat u. Benzylchlorid in alkoh. Lsg. erhitzt, so bildet sich *Benzylbenzoylessigäther*, $C_6H_5.CO.CH(C_7H_7).CO_2.C_2H_5$, ein dickes, hellgelbes Öl vom K_{80}. 265°. Bei dessen Verseifung entsteht *Benzylacetophenon*, $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$, F. 70°, welches durch Hydroxylamin in das bei 80—81° schm. *Hydroxim*, $C_6H_5.C(NOH).CH_2.CH_2.C_6H_5$, u. durch Reduktion mit Natrium in *Diphenylpropylalkohol*, $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH_2.C_6H_5$, verwandelt wird, ein dichtes, farbloses Öl vom K_{70}. 240°.

Bei der Reduktion von Methylbenzoylessigäther durch Natriumamalgam bildet

sich *α-Methyl-β-phenylmilchsäure*, $C_6H_5.CH(OH).CH(CH_3).COO_2H$, F. 95°, welche bei Erhitzung auf 280° in CO_2, W. u. *Methylstyrolen*, $C_6H_5.CH:CH.CH_3$, K. 174 bis 175°, zerfällt. Äthylbenzoylessigäther wird durch Natriumamalgam zu *α-Äthyl-β-phenylmilchsäure*, F. 108°, reduziert. Bei Erhitzung eines Gemisches von Furfural, Benzoylessigäther u. Essigsäureanhydrid auf 180° entsteht *Furfuralbenzoylessigäther*, $C_6H_5.CO.C(CH.C_4H_3O).CO_2.C_2H_5$, F. 68°. (LChS. [19/3.*]; ChN. **63**. 175—76.) BODL.

W. H. Perkin jun. u. **Bertram Prentice**, *Synthesen mit Hilfe des Pentantetracarbonsäureäthyläthers*. Pentantetracarbonsäureäther bildet ein Dinatriumderivat der Formel $(CO_2.C_2H_5)_2:CNa.(CH_2)_3.CNa:(CO_2.C_2H_5)_2$, aus welchem durch Einw. von Alkyljodiden höhere Homologe erhalten werden können, die bei der Verseifung zwei Moleküle CO_2 abspalten u. höhere Homologe der Pimelinsäure liefern. *Dibenzylpentantetracarbonsäureäthyläther*, $(CO_2.C_2H_5)_2:C(C_7H_7).(CH_2)_3.C(C_7H_7):(CO_2.C_2H_5)_2$, hat F. 75—77° u. geht bei der Verseifung in die *Dibenzylpentantetracarbonsäure* über, eine farblose, krystallinische, in Ä. wl. Substanz, die sich bei 207—210° unter Abspaltung von CO_2 zers. u. *Dibenzylpimelinsäure*, $CO_2H.CH(C_7H_7).(CH_2)_3.CH(C_7H_7)CO_2H$, F. 117°, bildet. Deren Bariumsalz krystallisiert mit 3 Mol. W. u. ist in k. W. leichter l. als in h. W. (LChS. [19/3.*]; ChN. **63**. 176.) BODLÄNDER.

Hugo Schiff u. **A. Vanni**, *Über Amidotolyloxamsäure.* Die Vff. haben **91**. I. 752 bewiesen, daſs Säureradikale zunächst in die p-Amidogruppe des m-Toluylendiamins eintreten, aus diesem und Oxaläther entsteht demnach *m-Amido-p-tolyloxamsäure*, $C_6H_3(CH_3)^4(NH_2)^3(NH.CO.CO.OH)^1$, F. unter Zers. 223°, unl. in W., wl. in sd. A., ll. in verd. Säuren u. Alkalien. Aus der alkohol. Lsg. entsteht durch NH_3 *m-Amido-p-tolyloxamid*, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)(NH.CO.CO.NH_2)$, Schuppen aus sd. A., F. 223°, es entsteht auch durch mehrstündiges Schmelzen von Toluylendiamin mit Oxamäthan bei 110—115° u. aus diesen Verbb. beim Kochen in verd. alkoh. Lsg. Ist die Lsg. konzentriert, so entsteht Amidotolyloxamäthan. Dieses oder das Amidotolyloxamid liefert mit Anilin beim Kochen das *m-Amido-p-tolyloxanilid*, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)(NH.CO.CO.NH.C_6H_5)$, F. 185—186°, welches auch durch Schm. von Toluylendiamin mit Phenyloxamäthan entsteht. Die Amidotolyloxamsäure wird von Oxalester erst nach der Esterifikation weiter substituiert, die Produkte werden später beschrieben; auch Äthylcarbonat wirkt nicht ein, wohl aber Chlorameisenester auf das Kaliumamidotolyloxamat. Es entsteht *Urethanotolyloxamsäure*, $C_6H_3(CH_3)(NH.COOC_2H_5)(NH.CO CO.OH) + \frac{1}{2}H_2O$, Blättchen, F. 168—170°. sll. in A., weniger in W., welches durch verd. NH_3 nicht verändert wird. Die *Uramidotolyloxamsäure*, $C_6H_3(CH_3)(NH.CO.NH_2)(NH.CO.CO.OH)$, kann man aber leicht aus Amidotolyloxamsäure u. wss. Kaliumcyanatlsg. erhalten, F. 203°, unl. in W. (B. **24**. 870—73. 13/4. [20/3.] Florenz. Univ.-Lab.) WAGNER.

J. T. Hewitt, *Gechlorte Phenylhydrazine.* (JCh. **58**. 209—14. — C. **91**. I. 503.) ARENDT.

Emil Knape, III. *Über Formyl- u. Oxalylderivate des Orthoamidobenzamids.* Es wurde beabsichtigt, die von GRIESS (B. **18**. 2410) aus Dicyanamidobenzoyl (I) gewonnenen Verbb. Carbimidamidobenzoyl und Carboxylcyanamidobenzoyl, welchen die Formel (II) u. (III) zugeschrieben werden, auf die Richtigkeit der letzteren durch Vergleich mit den Anhydriden (IV) u. (V) aus Formyl- u. Oxalylderivaten des o-Amidobenzamids zu prüfen. — Das o-Amidobenzamid wurde aus der KOLBE'schen Isatosäure (erhalten aus Isatin mittels Chromsäure in Eg.-Lsg.), durch Behandeln mit wss. Ammoniak dargestellt. Beim Behandeln von 1 Mol. o-Amidobenzamid mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Ameisensäure (95%-ig.) entsteht *Formyl-o-amidobenzamid* (VI) (F. 123°, farbl. rhomboëdrische Krystalle aus h. absol. A., ll. in A., W., Ä.), während bei Anwendung von 1 Mol. Ameisensäure (95%-ig.) das *Formyldi-o-amidobenzamid* (VII) (F. 135°, rhombische Blättchen oder Täfelchen aus W. oder A.) gebildet wird:

I. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-N\\ \parallel \\ NH-C-CN\end{matrix}$, II. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-N\\ \parallel \\ NH-CH\end{matrix}$, III. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-N\\ \parallel \\ NH-C-CO_2H\end{matrix}$,

IV. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\ | \\ N{=\!=}CH\end{matrix}$, V. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\ | \\ N{=\!=}C.CO_2H\end{matrix}$, VI. $C_6H_4<\begin{matrix}CONH_2\\NH.COH\end{matrix}$,

VII. $C_6H_4<\begin{matrix}CONH_2 & NH_2-CO\\NH-CH.OH-NH\end{matrix}>C_6H_4$, VIII. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-N(CH_3)\\ | \\ N{=\!=}CH\end{matrix}$.

Beide Verbb. VI und VII gehen beim Kochen mit W. oder A. oder Alkalien, ferner beim Erhitzen (170, bez. 150°) unter Abspaltung von W. in *δ-Oxychinazolin* (s. o. IV) (F. 211—212°, schneeweifse Nädelchen oder Härchen aus h. A. oder W.) über. Derivate des letzteren: a. *Platindoppelsalz* (Z. über 250°, orangerot, mikrokrystallin. Nd.); b. *γ-Methyl-δ-oxychinazolin* (VIII) (F. 71°, atlasglänzende Nadeln aus Chlf. oder Lg.), erhalten mittels kalter methylalkohol. Kalilauge und CH_3J aus δ-Oxychinazolin, ferner aus Formyldiorthoamidobenzamid, so dafs letzteres dieselben Abkömmlinge giebt, wie das Formyl-o-amidobenzamid. — Wie die Darst. u. Unters. des Griess'schen Carbimidamidobenzoyls (F. 211—212° nach Vf.) ergab, ist letzterer Körper mit dem δ-Oxychinazolin identisch. Beiden kommt die Formel (IV) und nicht (II) zu, da das Methylderivat des δ-Oxychinazolins (F. 71°) und der aus dem Formyl-o-amidobenzmethylamid (IX) (F. 111—112°, Nädelchen, ll. in w. Ä., Bzl.) erhaltene Körper (X) identisch sind:

IX. $C_6H_4<\begin{matrix}CO.NH.CH_3\\NH.CHO\end{matrix}$, X. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-N(CH_3)\\ | \\ N{=\!=}CH\end{matrix}$, XI. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-N\\N(CH_3)\end{matrix}>CH$.

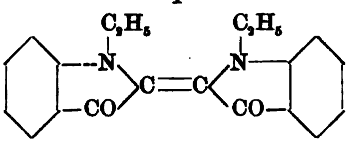
Um das γ-Methyl-δ-oxychinazolin mit dem α-Methyl-δ-oxychinazolin (XI) zu vergleichen, wurde versucht, letzteren Körper aus dem *Formylmethylamidobenzamid*, $C_6H_4(CONH_2)[N(CH_3)-CHO]$ (F. 113°, flache Nadeln aus A.; erhalten aus Methyl-o-amidobenzamid u. Ameisensäure durch dreistündiges Erhitzen im Rohr auf 100°), durch Erhitzen (150—160°) zu gewinnen, und resultierte unter Abspaltung von W. hierbei ein zu Nädelchen (F. 123—124°) erstarrendes gelbliches Öl mit gelbgrüner Fluoreszenz. — Oben erwähnter Vers., das Oxalylderivat (V) mit dem Griess'schen Körper (III) zu vergleichen, gelang nicht, da die Oxalsäure und ihre Derivate mit o-Amidobenzamid in verschiedenen Verhältnissen in Rk. treten, und die Ausbeuten gering waren. Erhaltene Verbb.: 1. *Äthyloxalyl-o-amidobenzamid*, $C_6H_4(CONH_2)(NH.CO.CO_2.C_2H_5)$ (F. 158—159°, Prismen aus A.), aus Oxalsäureäthylester und o-Amidobenzamid; 2. *Methyladditionsprod.* von o-Amidobenzamid u. Oxalsäuremethylester, $[C_6H_4(CONH_2)(NH_2)]_2.C_2O_4(CH_3)_2$ (F. 80—90°, Nädelchen). (Jpr. [2.] **43**. 209—31. 5/3. [Nov. 1890.] Leipzig. Lab. von A. Weddige.) Wachter.

K. Heumann, *Darstellung substituierten Indigos nach dem Phenylglycinverfahren.* Ähnlich wie Phenylglycin (**90**. II. 787; **91**. I. 76. 146) liefern auch andere aromatische Glycine beim Schmelzen mit Alkalien u. Oxydieren der entstehenden Leukoverbb. Homologe, Analoge, resp. Substitutionsprodd. des Indigos. Vf. führt vorläufig nur zwei Fälle an (DRP. Anm. B. 10998; Zusatzpatent zu 54626). — *o-Toluolindigo* entsteht durch Schm. von 1 Tl. o-Tolylglycin mit 2 Tln. Ätzkali. Der Farbstoff gleicht dem Indigo, l. sich aber, wenn auch sw. in sd. A. Kupferrote Prismen aus h. Anilin. In der Küpe färbt er etwas grünlicher, seine Sulfosäure giebt aber auf Wolle einen röteren Ton als Indigkarmin. o-Toluolindigo ist vielleicht identisch mit dem m-Methylindigo der Farbwerke vormals Meister, Lucius u. Brüning. — *Di-*

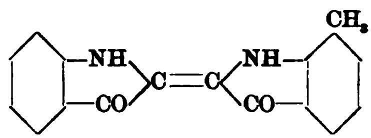
äthylindigo. Äthylphenylglycin (aus Äthylanilin u. Chloressigsäure) giebt, mit KOH kurze Zeit auf ca. 300° erhitzt, eine Leukoverb, die vermutlich mit dem von v. BAYER durch Reduktion des Pseudoisatin-α-oximdiäthyläthers erhaltenen Diäthylindigo identisch ist. Die Küpe färbt grünstichiger als Indigoküpe, die Sulfosäure giebt auf Wolle grüneren Ton als Indigkarmin. — Beim längeren Erhitzen der KOH-Schm. entsteht, wie es scheint, Indigo. (ChZ. **15**. 473.) HEFELMANN.

Karl Heumann, *Über Diäthylindigo und o-Toluolindigo.* Wie Phenylglykokoll liefern viele aromatische Glycine beim Erhitzen mit Alkali Leukoverbb. von Homologen u. Analogen des Indigos. Äthylphenylglycin liefert Diäthylindigo I, o-Tolylglycin den o-Toluolindigo II:

I



II



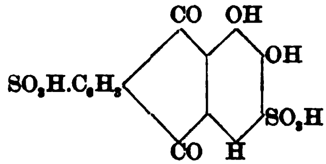
Je nachdem die Alkylgruppe den Imidwasserstoff oder ein Benzolwasserstoffatom vertritt, soll die Verb. als Methyl-, Äthyl- etc. Indigo, resp. als Toluolindigo etc. bezeichnet werden. (B. **24**. 977—79. 13/4. [3/4.] Zürich. Techn.-chem. Labor. d. Polyt.) WAGNER.

Rud. Schweitzer, *Nachträge zu meinen Abhandlungen: „Die Mandelsäuren des Naphtalins und des β-Naphtylmethylketons“, und: „Die Acetylierung aromatischer Halogensubstitutionsprodukte“* (vergl. **91**. I. 625). Das a. a. O. beschriebene Acetyljodbenzol ist wahrscheinlich mit dem p-Jodacetophenon von KLINGEL (H. III. 72) identisch. Aus ihm u. Brom etc. wurde Jodmandelsäure, $C_6H_4J.C(OH)H.COOH$, erhalten, ll. in W., A. u. Ä., wl. in Lg. (B. **24**. 997. 13/4. [16/3.].) WAGNER.

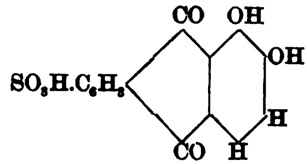
Robert E. Schmidt, *Beiträge zur Kenntnis der Alizarinsulfosäuren und der Überführung der Anthrachinon-α- u. β-disulfosäure in Flavo- u. Anthrapurpurin.* Nach den Unterss. des Vfs. ist der Verlauf der oxydierenden Natronschmelze der Anthrachinon-α- und β-disulfosäure zu Flavo-, bez. Anthrapurpurin folgender: Es bilden sich zunächst Monooxyanthrachinonsulfosäuren, $C_{14}H_6O_2(OH)(SO_3H)$ (die Isolierung derselben gelang nicht), welche dann zum größten Teil direkt zu Alizarinsulfosäuren (s. u.) oxydiert werden, zum kleineren Teil unter direktem Austausch der zweiten Sulfogruppe durch Hydroxyl Isoanthraflavinsäure (geringe Menge) u. Anthraflavinsäure (wird nicht weiter verändert), liefern. — Die Alizarinsulfosäuren gehen schließlich in ein Gemenge von Flavo- u. Anthrapurpurin über. Daß Alizarinsulfosäuren in den isolierten Zwischenprodd. vorlagen, ergab sich aus folgendem: 1. Beide Sulfosäuren färben gebeizte Wolle sehr kräftig an, Thonerdebeize lebhaft bordeaux, Chrombeize violett in ziemlich gleicher Nüance. 2. Beide Säure lassen sich ähnlich wie das Alizarin nitrieren, u. werden die Nitroprodd. durch die SKRAUP'sche Synthese in Alizarinblausulfosäuren übergeführt. Beide ll. Nitrosulfosäuren bilden, wie das β-Nitroalizarin (Alizarinorange) in Alkalilauge wl. Natronsalze (Färbungen zwischen Alizarinorange und gewöhnl. Alizarinsulfosäure). Die Amidosulfosäuren (sehr wl. in W.) färben gebeizte Wolle kräftig an. Die Alizarinblausulfosäuren (wl. in W.) drucken Baumwolle ohne Beihilfe von Alkalidisulfit. 3. Beide Sulfosäuren können aus Alizarin selbst dargestellt werden, indem man letzteres durch Behandeln mit Schwefelsäureanhydrid (5—10 Mol., rauchende Schwefelsäure mit 25—30% SO_3) in zwei isomere *Alizarindisulfosäuren* (I) umwandelt, welche beim Erhitzen (200°, Rohr) mit W. oder bequemer in offenem Gefäß mit Schwefelsäure (60° Bé.) bei 180° nur die im hydroxylierten Kern enthaltene Sulfogruppe abspalten und ein Gemenge

mit den fragl. Säuren (II) identischer Alizarinmonosulfosäuren (II) liefern. Letztere geben bei der Kalischmelze ein Gemenge von annähernd gleichen Teilen Flavo- und Anthrapurpurin.

I.

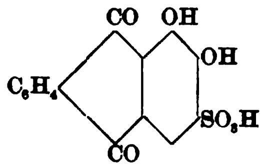


II.

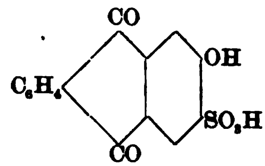


Gewöhnliche Alizarinmonosulfosäure (III) entsteht einerseits durch gelindes Sulfieren von Alizarin, andererseits durch gelindes Sulfieren von Oxyanthrachinon zu Oxyanthrachinonsulfosäure (IV) u. darauf folgende Natronschmelze.

III.



IV.



(Jpr. [2.] **43**. 232—37. 5/3. [17/1.] Elberfeld. Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co.)

Wachter.

Robert E. Schmidt, *Über neue Farbstoffe der Anthrachinonreihe.* Wird Alizarin mit rauchender Schwefelsäure (Überschufs 70% SO_3), bei 130—140° bis zur Wasserlöslichkeit erhitzt, der erhaltene Schwefelsäureäther (Zwischenprodukt) durch Kochen in W. zersetzt, die Sulfosäure mit Kochsalz ausgesalzen u. die Sulfogruppe abgespalten, so entsteht ein in W. unl., vom Alizarin vollkommen verschiedener Farbstoff, das *Alizarinbordeaux.* Derselbe Farbstoff wird auch direkt ohne Sulfierung aus Alizarin erhalten, wenn man auf letzteres (1 Teil) rauchende Schwefelsäure (70 bis 80% SO_3, 10 u. mehr Teile) bei 25—50° ein bis vier Tage einwirken läfst, die Schmelze auf Eis giefst, den entstandenen neutralen Schwefelsäureester des Alizarinbordeaux (orangegelbe, in W. unl. Zwischenprod.) in Natronlauge löst, die gelbrote Lsg. vorsichtig ansäuert u. kocht. Der neutrale Schwefelsäureäther (I) geht durch NaOH in das Natronsalz des sauren Äthers (II) über, welcher in W. u. verdünnten Säuren l., im freien Zustande sehr unbeständig ist u. beim Erhitzen in seine Komponenten zerfällt.

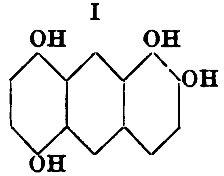
I $\quad R<{}^{O}_{O}>SO_3$ $\qquad$ II $\quad R<{}^{OSO_3H}_{OH}.$

Die Ausbeute an Alizarinbordeaux ist fast theoretisch. Dasselbe giebt auf Thonerdebeizen Bordeauxtöne, mit Chrombeizen im Kattundruck Schwarzblau, auf Wolle ein intensives Blau mit violettem Stich. Die Färbungen sind hervorragend echt. In gleicher Weise aus Purpurin, Anthragallol, Flavo- und Anthrapurpurin gewonnene Produkte unterscheiden sich von den Ausgangsmaterialien wie Alizarinbordeaux vom Alizarin. Purpurinbordeaux giebt auf Thonerdebeizen bläuliches Rot. Die Lsg. aller „Bordeaux" in konz. Schwefelsäure ist blauer als die der Stammsubstanzen. Aus Alizarinbordeaux können nach denselben Verfahren wie aus Alizarin neue Farbstoffe gewonnen werden, so a. durch Nitrieren in Eg. ein *Mononitroderivat* (wl. Natronsalz, Lösung in H_2SO_4 karminrot, färbt Beizen in dem Flavopurpurin ähnlichen Tönen); b. durch Reduktion des Nitroderivates ein *Amidoderivat* (Lsg. in H_2SO_4 karminrot,

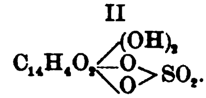
färbt Beizen kaum); c. mittels der Skraup'schen Synthese aus dem Nitro- u. Amidoderivat *Alizarinindigblau*, identisch mit dem von der Badischen Anilin- u. Sodafabrik in den Handel gebrachten Farbstoff (DRP. Nr. 47 252). — Die Oxydation des Alizarinbordeaux in schwefelsaurer Lsg. mit Braunstein oder Arsensäure führte nicht zu Purpurinbordeaux, sondern zu einem neuen Farbstoff, dem *Alizarincyanin R* (prachtvolle Krystalle aus Eg., Lsg. in H_2SO_4 intensiv blau mit roter Fluorescenz: violette Töne auf Thonerdebeizen, intensiv blaue Töne auf Chrombeize; grünlich-blaue Nüancen auf Wolle). Durch Oxydation von Purpurinbordeaux entsteht derselbe Farbstoff, durch jene der aus Flavo- u. Anthrapurpurin erhaltenen Bordeaux neue, dem Alizarincyanin ähnliche Cyanine. — Ein weiterer neuer Farbstoff wird sowohl durch Oxydation von Alizarinbordeaux mit Schwefelsäure (66° B.; 200° Temperatur; mehrstündige Einw., 20 Tle.), als auch durch Einw. von SO_3 auf Anthrachinon erhalten. Weitere neue Farbstoffe: a. Aus Dibrom- u. Dichloranthracen mittels SO_3; b. aus dem bei der Darst. von Alizarinbordeaux entstehenden Zwischenprod. (s. o.) mittels Ammoniak (färbt blauer als Alizarinbordeaux); c. aus einem bei Darst. von Alizarincyanin R (s. o.) beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Eiswasser erhältlichen dunkelvioletten Zwischenprod. mittels Ammoniak: *Alizarincyanin G*; färbt blauer, resp. grüner als das Alizarincyanin R; Lsg. in H_2SO_4 rot. — Die durch Erhitzen (100—150°) obiger Bordeaux mit rauch. Schwefelsäure (20% SO_3) gewonnenen Sulfosäuren sind sehr wertvolle, wasserlösliche Wollfarbstoffe, welche gebeizte Wolle in blaueren, resp. grüneren u. viel klareren Tönen u. ebenso echt färben, wie die nicht sulfierten Farbstoffe. (Jpr. [2.] **43**. 237—46. 5/3. [17/1.] Elberfeld. Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer & Co.) Wachter.

Ludwig Gattermann, *Über neue Farbstoffe der Anthrachinonreihe.* Vf. untersuchte die von Robert E. Schmidt (s. vorige Abhandlung) beschriebenen neuen Farbstoffe u. erhielt bis jetzt folgende Resultate: 1. *Alizarinbordeaux* (I) (rote Nadeln mit grünem Metallglanz aus Nitrobenzol, rhombisch), identisch mit dem von Liebermann aus der Hemipinsäure dargestellten Chinalizarin, giebt das *Acetylderivat* $C_{14}H_4O_2(OCOCH_3)_4$ (F. 200°, hellgelbe Nadeln) u. ist daher Tetraoxyanthrachinon.

I



II



2. Das *Zwischenprodukt* bei der Darstellung des Bordeaux krystallisiert aus Eg. in glänzenden Blättchen u. ist ein saurer Schwefelsäureäther (II) des Bordeaux. 3. *Nitrobordeaux*, $C_{14}H_3O_2(OH)_4(NO_2)$ (dunkle Nadeln mit grünem Metallglanz aus Nitrobenzol), erhalten aus Bordeaux mittels HNO_3. 4. *Amidoderivat* des Bordeaux (dunkelgrüne Nadeln aus Nitrobenzol). 5. *Reduktionsprodukt* des Bordeaux (alkal. Lsg.) mittels Zinnchlorür: braunrote Blätter aus Eg. 6. *Chinizarinbordeaux*, identisch mit Alizarinbordeaux, wodurch festgestellt ist, daſs beim Alizarin die eintretenden Hydroxylgruppen die Chinizarinstellung im zweiten Benzolkerne einnehmen, während sie beim Eintritt in das Chinizarin in Alizarinstellung treten. 7. Das durch Oxydation des Alizarinbordeaux erhaltene *Alizarincyanin R* ist *Pentaoxyanthrachinon*, $C_{14}H_3O_2(OH)_5$ (bronzefarbene Blätter, ohne Zers. destillierbar); *Acetylderivat*, $C_{14}H_3O_2(OCO.CH_3)_5$ (helle Blätter aus Bzl.). 8. *Hexaoxyanthrachinon*, $C_{14}H_2O_2(OH)_6$ (dunkelgrüne Krystalle aus Eg.), erhalten aus Bordeaux mittels gewöhnlicher Schwefelsäure bei 200° oder aus Anthrachinon mittels SO_3 bei ca. 30°. 9. *Tetraoxyanthrachinon*, $C_{14}H_4O_2(OH)_4$ (grüne Nadeln aus Eg.), erhalten aus Purpurin mittels rauchender

Schwefelsäure. 10. Hinsichtlich des Mechanismus der Rk. stellte Vf. fest, daſs das Schwefelsäureanhydrid einfach als Oxydationsmittel wirkt. Die Menge der hierbei gebildeten schwefligen Säure war vollkommen ausreichend, um den Übergang der Bioxyverb. in Tetraoxyverb. zu erklären. (Jpr. [2.] **43.** 246—52. 5/3. Heidelberg. Univ.-Lab.) WACHTER.

A. Golenkin u. **A. Klepikoff**, *Oxydation des Chinolins mit Chamäleon.* (Mitgeteilt von N. LJUBAVIN.) Vor einigen Jahren beobachtete LJUBAVIN bei der Oxydation von Chinolin mit Chamäleon auſser der von früher her bekannten Bildung von Chinolinsäure u. Oxalsäure noch die dreier weiterer Säuren. Das betr. Chinolin war aus dem Handel bezogen u. als synthetisch gewonnen bezeichnet, u. ergab sich bei der Voruntersuchung, daſs dasselbe bestimmt kein Cinchoninchinolin sei, während die Möglichkeit, daſs Teerchinolin vorliege, nicht ausgeschlossen war. Von den drei neu beobachteten Säuren krystallisierte eine in glänzenden gelben Blättchen, die bei 168° schm.; die Anwesenheit einer zweiten Säure wurde an dem Fettsäuregeruch beim Zersetzen des Reaktionsprod. mit H_2SO_4 erkannt, die dritte an der Dunkelrotfärbung der Mutterlaugen mit Eisenvitriol. LJUBAVIN bewog infolge dessen seinen Schüler GOLENKIN, die Unters. mit in bekannter Weise aus Anilin, Nitrobenzol, Glycerin u. Schwefelsäure selbst angefertigtem Chinolin zu wiederholen. Die Unters. wurde von KLEPIKOFF beendet. Zur Abscheidung des sauren Chinolinsulfats erwies sich eine Lsg. des Chinolins in 95%igem A. als am vorteilhaftesten. Bei der Oxydation mit Chamäleon konnte aber dieses Mal an nicht flüchtigen Säuren lediglich Chinolinsäure beobachtet werden, ob nun schon die Oxydation in der Kälte oder in der Wärme geschah. LJUBAVIN's Chinolin scheint als nicht rein, u. wahrscheinlich Teerchinolin gewesen zu sein, dessen Chinaldin bei der Oxydation Tricarbopuridinsäure u. Acetylanthranilsäure zu liefern vermöchte. (Ž. **22.** I. 535—48. LJUBAVIN's Labor. Univ. Moskau.) JANEČEK.

A. E. Tutton, *Die Krystallformen des Aconitins aus Aconitum Napellus.* Das von DUNSTAN u. INCE (**91.** I. 803) dargestellte Aconitin ist ***rhombisch***; a : b : c 0,5456 : 1 : 0,3885. Der Habitus der Krystalle ist prismatisch bis tafelförmig. Beobachtet a{100}, b{010}, p{110}, p'{120}, m{101}, q{021} u. o{121}. Die Krystalle spalten vollkommen nach {100}, Axenebene ist {010}. Der scheinbare spitze Winkel der optischen Axen in Luft beträgt für Li 47° 0', für Na 56° 10', für Tl 65° 5'; die Doppelbrechung ist positiv. (LChS. [19/3.*]; ChN. **63.** 174.) BODLÄNDER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Julius Szilágyi, *Über Diastase.* In vorliegender Arbeit sind die Resultate vergleichender Verss. mit Gerstenmalz u. Hafermalzdiastase niedergelegt. Gerstenmalzdiastase stellte Vf. nach J. C. LINTNER's Angaben her, nur verwendete er zur Extraktion des Grünmalzes nicht 20%ig., sondern 30%ig. A. Er erhielt so zwar weniger, aber reinere Diastase, da sich einige der Diastase nahestehende Körper in 30%ig. A. nicht mehr l. Nach dreimaliger Reinigung zeigte die Diastase 9,49% N u. 4,90% Asche. Die Fermentwirkung derselben stellte Vf. fest, indem er zu 20 ccm der 2% ig. LINTNER'schen Versuchsflüssigkeit 5 ccm einer Diastaselsg. setzte, die in 500 ccm 0,1 g Diastase enthielt. Nach einstündiger Einw. bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Fl. auf 50 ccm verd. u. die Menge der gebildeten Maltose ermittelt, wobei zur Berechnung die E. WEIN'sche Tabelle diente. — *Hafermalzdiastase* stellte Vf. durch längere Extraktion von Grünmalz mit 20%ig. A. u. fraktionierte Fällung des Extraktes mit A. dar. Der erste Nd. ist viel gröſser als bei Gerstenmalz und besteht zumeist aus Proteïnkörpern. Man giebt zuerst A. zu, bis ein flockiger Nd. entsteht u. versetzt dann mit der doppelten Menge A., worauf der Diastasenieder-

schlag erfolgt, den man mit A. u. A. wäscht. Ein dritter Nd. durch A. ist fast frei von Diastase. — Die Analyse der Gerstenmalz- u. Hafermalzdiastase ergab folgende Zusammensetzung:

	Gerstenmalzdiastase				Hafermalzdiastase	
	aschehaltig		aschefrei		aschehaltig	aschefrei
	I	II (LINTNER)	I	II (LINTNER)	I	II (LINTNER)
C	44,50%	44,33%	46,80%	46,66%	45,24%	48,12%
H	7,08 „	6,98 „	7,44 „	7,35 „	6,62 „	7,04 „
N	9,49 „	8,92 „	9,98 „	10,41 „	9,44 „	10,04 „
S	1,08 „	1,07 „	1,14 „	1,12 „	1,12 „	1,19 „
O	32,95 „	32,91 „	34,64 „	—	31,58 „	32,61 „
Asche	4,90 „	4,79 „	—	—	6,00 „	—

In chemischer Beziehung sind beide Diastasen demnach einander ähnlich. — Der weitere Vergleich erstreckte sich auf die Fermentativwirk. der Diastasen neben Stärke bei 40, 50 u. 60°, d. h. bei den sogen. günstigen Zuckerbildungstemperaturen. Für Gerstenmalzdiastase betrug das Maltosemaximum während einer halben Stunde 78,8% der gesamten Stärke u. lag bei 50°; die bei 40 u. 60° angestellten Verss. lehrten, daſs während desselben Zeitraumes bei Anwendung gleicher Stärkemengen die Wirkungen ziemlich gleich sind. Das Maltosemaximum für Hafermalzdiastase lag bei 50° u. betrug 80,6%. Durchgängig lieferten die Verss. mit letzterer höhere Werte, was beweist, daſs die Hafermalzdiastase in Ggw. von Stärke bei 40, 50 und 60° weniger beschädigt wird als Gerstenmalzdiastase. Ähnliches beobachtete LINTNER bei der Weizenmalzdiastase. — Entsprechend den Verss. Vfs. hat man auch in der Spiritusfabrikation mit Hafermalz eine bessere Vergärung erzielt, namentlich bei Aufarbeitung defekter Getreidearten, als mit Gerstenmalz, als deren Ursache die kräftigere Nachwirkung der Hafermalzdiastase u. als deren Folge der geringere Dextringehalt der vergorenen Maische bezeichnet wird. (ChZ. **15**. 349—51.) HEFELMANN.

Crouzel, *Schwefelwasserstoffhefe*. Sobald man etwas Bierhefe, Sacch. cerevisiae, oder Sacchar. ellipsoideus in 250 g dest. W. einträgt, welchem man 25 g vorher gehärteten, getrockneten u. dann wieder grob gepulverten Gipses zugesetzt hatte und bei 30—40° stehen läſst, so entsteht S, u. es entwickelt sich H_2S. Dagegen bleibt das Ferment inaktiv, sobald man es in mit reinem $CaSO_4$ versetzten dest. W. einimpft, dasselbe findet bei einer Na_2SO_4-Lsg. statt. Vf. erklärt die Verschiedenheit der Hefewirkung dadurch, daſs der Gips noch andere Nährstoffe (Eisen, Phosphate) für die Zellen braucht, welche im reinen $CaSO_4$ oder Na_2SO_4 fehlen. Der Gips färbt sich infolge der H_2S-Entwickelung schwarz durch Bild. von FeS. $CuSO_4$ verhindert die Entwickelung der Schwefelwasserstoffhefe, dagegen wirkt die Ggw. von Eisenoxyd oder Eisencarbonat auf das Wachstum der letzteren vorteilhaft ein. Makroskopisch erscheint die H_2S-Hefe als schleimige M., wie der Absatz der natürlichen Schwefelwässer; mikroskopisch beobachtet man unregelmäſsig geformte Zellen, aber von einer stets wiederkehrenden Form. (L'Un. pharm.; JPCh. [5.] **23**. 309—10. 15/3.) PROSKAUER.

A. Villiers, *Gärung der Stärke durch das Buttersäureferment*. Vf. hat kürzlich (**91**. I. 658) gezeigt, daſs Kartoffelstärke mit Bacillus amylobacter gären kann, wobei die hauptsächlichsten Prodd. Dextrine sind. Gleichzeitig bildet sich aber in sehr geringer Menge (3‰ der Stärke) ein Kohlehydrat, welches sich aus dem zur Fällung der Dextrine dienenden A. in schönen Krystallen abscheidet. Dieselben enthalten W. u. Krystallisationsalkohol (4%), verlieren denselben aber an der Luft, werden undurchsichtig u. absorbieren W., ohne daſs ihr Gewicht sich merkbar verändert. Löst man sie in h. W. auf, so erscheinen sie beim Erkalten wieder, u. ihre Zus. ent-

spricht dann der Formel $C_{12}H_{20}O_{10}.3H_2O$. Diese Verb. verliert beim Trocknen ihre drei Moleküle W., nimmt dieselben an der Luft aber so begierig wieder auf, daſs man sie nicht abwägen kann. Die Krystalle, welche sich aus A. abscheiden, haben die Zusammensetzung $(C_{12}H_{20}O_{10})_2.C_2H_6O.5H_2O$. Vf. bezeichnet das neue Kohlehydrat als *Cellulosin*. Dasselbe schmeckt kaum süſs u. ist in W. von gewöhnlicher Temperatur swl., $[\alpha]_D = +159{,}42^0$, bezogen auf die wasserfreie Substanz, es ist nicht gärungsfähig u. reduziert alkal. Cu-Lsg. nicht. Mineralsäuren verwandeln das Cellulosin in Glykose, indes erfolgt die Umwandlung sehr langsam, viel langsamer als bei Stärke u. den Dextrinen, ohne Einw. auf Phenylhydrazin. Neben dem Cellulosin bleibt als zweites sekundäres Prod. bei der Gärung der Stärke ein unl. Rest (etwa $5^0/_0$) zurück, welcher aus weiſsen, amorphen Flocken besteht, die sich beim Trocknen zusammenballen u. die Zus. der Cellulose besitzen. Auch diese Substanz geht durch Einw. sd. verd. Mineralsäuren in Glykose über, aber nur auſserordentlich langsam. (Cr. **112**. 536—38. [9/3.].) Sachsse.

Macfadyen, *Über die Bakterien im menschlichen Dünndarme.* Die Versuche knüpfen sich an früher von Nencki gemachte an, worin letzterer die chem. Vorgänge im menschlichen Dünndarme darlegte. Die Unterss. stellte Vf. an einer Frau mit angelegter Dünndarmfistel an. Die Patientin war 6 Monate im Spital u. Proben ihres Darminhaltes wurden zu verschiedenen Zeiten u. bei verschiedener Kost untersucht. Es wurden alle Arten von Bakterien im Dünndarme gefunden: Schimmel-, Sproſs- u. Spaltpilze; es gab keine konstanten Bakterienarten darin, sondern diese sind in stetem Wechsel, je nach der Zeit u. bei veränderter Nahrung. Alle gefundenen Bakterien waren fakultativ Anaërobe, echte Anaëroben gab es nicht; dieselben zersetzen vorzugsweise Kohlehydrate, während Eiweiſs nicht oder fast gar nicht zers. wird. Als Zersetzungsprodukte entstehen Säuren, vorzugsweise Essigsäure, dann Bernsteinsäure, die zwei Milchsäuren (aktive u. inaktive), CO_2 u. H. Die Bakterien kaben keine Bedeutung für unsere Lebensprozesse, u. was sie erzeugen, ist mehr als ein Verlust an Nahrung zu betrachten. Pasteur's Ausspruch, das Leben ohne Bakterien sei nicht möglich, gilt deshalb nicht in dieser Allgemeinheit. (SchwW. **29**. 109—11. [26/2.*] 20/3. Berner Chem. Ges.) Proskauer.

H. Scholl, *Über Choleragift.* Um aus Cholerakulturen das giftige Prinzip darzustellen, muſs man die Cholerabacillen entsprechend ihrem anaërobiotischen Wachstume im Darme unter Luftabschluſs züchten. Vf. verwandte dazu Eier. Die geimpften u. im Brütschranke bei 37° bis zu 18 Tagen gehaltenen Eier enthielten gelbgrau gefärbtes Eiweiſs u. schwarz gefärbtes Dotter. Nur das erstere wurde unters. u. erwies sich Tieren gegenüber stark giftig; giftige Basen lieſsen sich daraus nicht isolieren. Wurde das veränderte Eiweiſs mit A. gefällt, so entstand ein Nd., von dem ein Teil niedersank, der andere auf der Flüssigkeit schwamm. Letzterer war ein Globulin u. stark giftig. Der Niederschlag vom Boden gab die Rk. des Peptons u. tötete, intraabdominal angewandt, ebenfalls Meerschweinchen in 3—4 Min. unter Lähmung und Krämpfen. (Prag. med. W. 1890. Nr. 44; Cm. **29**. 197—98. 14/3.) Proskauer.

N. Buchner, *Die chemische Reizbarkeit der Leukocyten und deren Beziehung zur Entzündung und Eiterung.* Früher (**90**. II. 447) hatte Vf. angegeben, daſs die Proteïne der Bakterienzelle, speziell das Pneumobacillenproteïn, stark chemotaktische Wirkungen auf die Leukocyten ausüben, Eiterung u. Entzündung dadurch erzeugen. Diese Versuche wurden mit dem Bac. pyocyaneus fortgesetzt. Auf Kartoffeln gewachsene Bakterienmassen wurden mit W. verrieben u. ca. die 50-fache Menge Kalilauge ($0{,}5^0/_0$ ige) zugesetzt. Es entstand ein zäher Schleim, der bei der Digestion im Wasserbade sich verflüssigte. Das Filtrat davon war klar, grünlich, gab bei vorsichtigem Zusatze von verd. Essigsäure oder Salzsäure bis zur eben saueren Rk. einen

voluminösen Nd. von Pyocyaneusproteïn. Dieses l. sich in W. unter Zusatz von etwas Sodalsg. Die ca. 10%ige Lsg. zeigt dunkelbraune Farbe u. hat Neigung, in der Kälte zu gelatinieren. Das nämliche Verfahren auf Staphyloc. aureus, Bac. subtilis, acid. lactici, Typhi u. dem roten Kartoffelbacillus angewandt, lieferte analog reagierende Proteïne. Alle wirken stark Leukocyten anlockend, was mittels des COHNHEIM-COLLUCILMANN'schen Röhrchenversuches bewiesen wurde.

Da die Bakterienproteïne ihrer chemischen Beschaffenheit nach den Pflanzencaseïnen nahestehen, stellte Vf. auch mit diesen Verss. an u. fand, daſs das Glutencaseïn u. Legumin, u. infolge ihres Gehaltes an diesen auch das Weizenmehl u. der Erbsenmehlbrei eitererregend wirken. Dagegen zeigt Eiweiſspepton keine chemotaktische Wirkung, während Leim, Hemialbumose u. die Alkalialbuminate von Muskelfleisch, Leber, Lunge u. Niere starke Eiterung hervorrufen. Die weiteren Umsetzungsprodukte tierischer Gewebe, wie Tyrosin etc., lieſsen meist keine solche Wirk. mehr erkennen. Bei intravenöser Injektion dieser Proteïne beim Kaninchen entstand eine beträchtliche Zunahme der Leukocytenzahl im Blute. Beim Menschen erzeugten 3,5 mg subkutan am Oberarme erysipelatöse Entzündung u. Schwellung, die erst am vierten Tage wieder abnahm. (Bkl. 1890. Nr. 47; Cm. **29**. 198—99. 14/3.) PROSK.

P. F. Frankland, A. Stanley u. **W. Frew,** *Gärungen durch den Pneumoniecoccus von Friedländer.* (JCh. **59**. 253—70. — C. **91**. I. 704.) ARENDT.

Hammerschlag, *Bakteriologisch-chemische Untersuchungen über Tuberkelbacillen.* Die in vier Teile zerfallende Arbeit behandelt zunächst die chemische Zus. der Leibessubstanz der Tuberkelbacillen, welche sowohl in Glycerinbouillon, als auch auf Glycerinpeptonagar gezüchtet wurden. Die Isolierung der Bakterien von den Nährböden geschah durch Filtration der Bouillonkultur, resp. der wss. Aufschwemmung u. Nachwaschen mit essigsäurehaltigem W. Die frischen Bakterien hatten eine schwach rosarote Färbung u. einen obstartigen Geruch; ihr Wassergehalt betrug in zwei Bestimmungen 83,1 u. 88,7%, ihre Trockensubstanz enthielt 26,2, resp. 28,2% in A. u. Ä. l. Stoffe (Fett, Lecithin, giftige Subst.). Die in A. u. Ä. unl. Substanz, welche ein Gemisch von Eiweiſs u. Cellulose vorstellte, ergab 51,62% C, 8,07% H, 9,09% N. u. 8% Asche. Die in diesem Extrakte vorhandene giftige Substanz, die aus dem nach dem Abdampfen von A. zurückbleibenden Rückstande durch sd. W. oder verd. A. extrahiert werden konnte, erzeugte schon, in geringen Mengen Meerschweinchen oder Kaninchen subkutan injiziert, tonische u. klonische Krämpfe und Tod innerhalb 12—51 Stdn. Aus dem in A. u. Ä. unl. Teile konnte mittels 1% Kalilauge ein Eiweiſskörper ausgezogen werden, der nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch $(NH_4)_2SO_4$ gefällt wurde. In dem nach Entfernung des Eiweiſses bleibenden Rückstande konnte Cellulose nachgewiesen werden. Chemisch unterscheiden sich sonach die Tuberkelbacillen von anderen Bakterienarten durch die groſse Menge der in A. u. Ä. l. Stoffe u. durch das Vorkommen eines Krampfgiftes in ihrer Leibessubstanz.

Die Tuberkelbacillen wachsen in Peptonbouillon erst nach Zusatz von 5% Glycerin. Letzteres kann durch Traubenzucker, Rohrzucker, Milchzucker, Glykogen, Dextrin oder Mannit ersetzt werden. Dieselben sind für die Tuberkelbacillen wichtige Nährstoffe, von denen sie teils zur Bild. der nötigen Wärme oxydiert, teils zu Cellulose umgewandelt werden. An Stoffwechselprodukten konnte Vf. nur einen Eiweiſskörper aus den filtrierten Bouillonkulturen erhalten, der bei Kaninchen Fieber verursachte. Derselbe wurde durch Fällung mit $(NH_4)_2SO_4$ erhalten. Die BRIEGER'sche Methode ergab kein Resultat. Durch achtmonatliches Wachstum in Glycerinbouillon verloren die Bacillen vollständig ihre Virulenz. Impfschutz konnte durch abgeschwächte Kulturen nicht erzielt werden. (Ckl. 1891. Nr. 1; Cm. **29**. 231—32. Wien. NOTHNAGEL'sche Klin.) PROSKAUER.

Hans Frey, *Über die Zersetzungsprodukte der im menschlichen Dünndarme vorkommenden Mikroben.* Von den von NENCKI aus dem menschlichen Dünndarme gezüchteten Bakterien hat Vf. zwei auf ihre Einw. Kohlehydraten gegenüber unters. Die Nährlsg. bestand aus 150 g Traubenzucker, 15 g Pepton pro 3 l Fl. u. war aufserdem noch mit 60 g $CaCO_3$ versetzt; eine Portion wurde unter Luftzutritt, die andere unter Luftabschlufs, resp. in einer CO_2-Atmosphäre gehalten. In ersterer entstand schon am zweiten Tage eine Entwickelung von Gasen, welche aus 72,38% CO_2 u. 27,61% H bestanden. Nach drei Wochen war der Zucker bis auf 1% verzehrt; es hatten sich neben Spuren von höheren Alkoholen auch Äthylalkohol gebildet, ferner Essigsäure, Bernsteinsäure, Fleisch- oder Rechtsmilchsäure. Der aërobe Kolben zeigte nach dieser Zeit noch einen Zuckergehalt von 1,7% u. lieferte sonst die gleichen Zersetzungsprodukte. Vf. nennt das diese Zers. hervorrufende Bakterium Bac. aërogenes lactis. Der zweite Bacillus entwickelte 57,03% CO_2 u. 44,25% H, hatte in der Zeit von drei Wochen noch mehr Zucker konsumiert u. daraus A., Essigsäure, sowie kleine Mengen Milchsäure u. Bernsteinsäure gebildet. Der Bacillus wurde Bac. ilei FREY genannt.

NENCKI macht unter Bezug auf vorstehende Arbeit darauf aufmerksam, dafs im Dünndarme nur die Kohlehydrate zers. werden, die Bildung von H_2S u. der anderen übelriechenden Körper dagegen erst im Dickdarme erfolge. Die Schleimhaut des Dünndarmes reagiert alkalisch, der Speisebrei dagegen sauer, u. der letztere nimmt erst im Dickdarme die auch an den Fäces zu beobachtende alkal. Rk. an. Die Eiweifs zersetzenden Fäulnisbakterien finden sich nur im Dickdarme, Fäulnis daher nur dort. Sobald es gelingt, durch geeignete Antiseptica Dickdarmfäulnis zu hindern, sei das Problem der geruchlosen Verdauung gel. (SchwW. **29**. 111—13. 20/3. [26/2.*] Bern. Chem. Ges.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

T. L. Phipson, *Vegetabilisches Hämatin.* Vf. weist darauf hin, dafs der von LINOSSIER (**91**. I. 676) beschriebene u. als vegetabilisches Hämatin bezeichnete Farbstoff augenscheinlich identisch ist mit dem von ihm selbst beschriebenen Palmellin aus Palmella cruenta (**79**. 582), u. dafs man daher einstweilen u. bis die Identität mit dem Hämatin des Blutes nachgewiesen sei, den älteren Namen beibehalten müsse. (Cr. **112**. 666. [31/3*.].) SACHSSE.

E. Aubert, *Gleichzeitige Entwickelung von Sauerstoff und Kohlensäure bei den Cacteen.* Die Versuche wurden mit Opuntia tomentosa und Mamillaria elephantidens ausgeführt. Die gleichzeitige Entwickelung beider Gase erklärt Vf. in folgender Weise. Die Cacteen haben ein tiefes farbloses Parenchym u. ein oberflächliches Gewebe mit Chlorophyll. Beide Schichten atmen Tag u. Nacht u. entwickeln eine Menge CO_2, welche das allein zur Assimilation befähigte Oberflächengewebe nicht ganz verarbeiten kann. Die Entwickelung der CO_2 neben dem O hört auf, sobald man die respiratorische Thätigkeit durch Erniedrigung der Temperatur auf 10—15° vermindert, oder wenn man die Lichtintensität vermehrt. (Die Verss., welche die gleichzeitige CO_2- u. O.-Entwickelung ergaben, wurden bei bedecktem Himmel angestellt). Um das Verderben der Cacteen in unseren Gegenden während der lichtarmen Jahreszeit zu verhindern, mufs man sie bei 10—15° aufbewahren. In den Tropengegenden, der Heimat der Cacteen, findet natürlich wegen der günstigeren Beleuchtungsverhältnisse eine solche gleichzeitige CO_2- u. O-Entwickelung nicht statt. (Cr. **112**. 674—76. [31/3*.].) SACHSSE.

Pierre Lesage, *Einflufs des Salzbodens auf die Bildung von Stärke in den chlorophyllhaltigen Organen.* Aus seinen Unterss. über die Biologie der Strandpflanzen

ergiebt sich bezüglich der aufgeworfenen Frage der Schluſs, daſs ein solcher Einfluſs des Salzbodens in der That vorhanden ist, der in den äuſsersten Fällen bis zu einer Verhinderung der Bild. von Stärke geht. Hieraus folgt eine Verlangsamung der Kohlenstoffassimilation. Im Einklange damit steht, daſs nach Beobachtungen des Vfs. ein starker Salzgehalt mit Verminderung des Chlorophylls verbunden ist. (Cr. **112**. 672—73. [31/3*.].) Sachsse.

Adolf Mayer, *Die klimatischen Bedingungen der Erzeugung von Nicotin in der Tabakspflanze.* Nach früheren Beobachtungen des Vfs. erweist sich der Nicotingehalt der Tabakspflanzen abhängig von der Stärke der Düngung, also, daſs gut gedüngte u. namentlich mit leicht aufnehmbaren N-Verbb. ernährte Pflanzen sich viel reicher an dem Alkaloid erweisen als schlecht ernährte. Bekannt war auſserdem schon längere Zeit der verhältnismäſsig geringe Gehalt der jungen Pflanze an Nicotin, u. die Thatsache, daſs nicht geköpfte (samentragende) Pflanzen verhältnismäſsig arm an Nicotin sind. Man kann daraus etwa die Regel ziehen, daſs die Tabakspflanze namentlich dann Nicotin erzeugt, wenn sie gut mit N ernährt ist u. derselbe für die normalen Pflanzenbestandteile nicht mehr in Anspruch genommen wird. Bei der Bedeutung, welche das Alkaloid hat, ist es von Interesse, auch den Einfluſs der übrigen Vegetationsbedingungen kennen zu lernen, die wesentlich in Wärme, Licht, Wasser u. Luftfeuchtigkeit bestehen u. sich als klimatische zusammenfassen lassen. Vf. hat versucht, im übrigen vergleichbare Pflanzen zu ziehen, die nur in einem vergleichbaren Falle eine verschiedene Wärmesumme zwischen Auspflanzen u. Ernte, in einem anderen Falle verschiedene Lichtmengen, in dem dritten verschiedene Wassermengen erhalten hatten, oder endlich in einem vierten Falle in mehr oder weniger dampfgesättigten Raume erwachsen waren.

Um zunächst Wärmeunterschiede zu erreichen, wurden Tabakspflanzen teils im Freien, teils in einem nach Süden exponierten Glashause (bei erheblich erhöhter Temperatur) kultiviert. Eine dritte Serie endlich wurde spät gesäet, so daſs die Pflanzen erst im September zur reichlichen Entwickelung kamen, u. also eine noch niedrigere Temperatur erhielten, als die im Freien gewachsenen Pflanzen, wobei sie freilich auch wegen der kürzer werdenden Tage weniger Licht erhielten. Die Resultate der Verss., u. zwar zwei Pflanzen bei niedriger Temperatur (bis September), vier Pflanzen bei mittlerer Temperatur (im Freien), zwei Pflanzen bei hoher Temperatur (im Glashause) waren bezüglich des Erntegewichtes an trockener Blattmasse (I) u. an Nicotingehalt in % (II) die folgenden:

	I	II	
Niedrige Temperatur	22,5 g	2,2	2,1
„ „		2,0	
Hohe Temperatur	32,5 g	4,8	4,1
„ „		3,5	

	I	II	
Mittlere Temp.	30,9 g	3,1	3,0.
„		2,9	
„		3,1	
„		2,7	

Man sieht also, obwohl überall in diesen Verss. die zu beobachtenden Gesetzmäſsigkeiten durch individuelle Unterschiede nicht in ihrer vollen Klarheit hervortreten, daſs der Nicotingehalt mit der Temperatur steigt, wobei allerdings dahingestellt bleiben muſs, wie weit der Mindergehalt der Pflanzen bei niedriger Temperatur (bis September) auf den Einfluſs des Lichtmangels gesetzt werden muſs.

Unterschiede in der Belichtung wurden durch verschiedene Beschattung der Pflanzen erreicht, oder es wurden nur einige Blätter von im Lichte gezogenen Pflanzen durch Stanniolumhüllungen beschattet. Der Nikotingehalt war:

Pflanze im vollen Lichte	2,9 %,	Pflanze beschattet	1,5 %
„ „ „ „	4,4 „	„ „	2,2 „
Blätter „ „ „	4,4 „	Blätter „	2,2 „ .

Das Licht hat also einen entschieden positiven Einfluſs auf den prozentischen Gehalt an Nicotin, u. daſs dieser Einfluſs ziemlich lokal ist, zeigt der Nicotingehalt der Blätter, welche, an ein u. derselben Pflanze befindlich, eine verschiedene Belichtung durch Stanniolumwickelung erfahren hatten. Durch engeren Stand der Pflanzen u. die damit verbundene stärkere Beschattung kann man nicotinärmere Pflanzen produzieren.

Die Unterschiede im Wassergehalte des Bodens wurden so geregelt, daſs annähernd 80, 60 u. 40 % der Wasserkapazität des Bodens an W. vorhanden war. Das Resultat der Verss. war:

W. im groſsen Überflusse	1,2 %	weniger W.	3,10 %
„ „ „ „	1,05 „	„ „	2,90 „
W. im Überflusse	1,75 „	„ „	3,10 „
„ „ „ „	1,45 „	„ „	2,70 „.

Die Pflanzen mit groſsem Überschusse hatten am wenigsten, die mit weniger W. am meisten Trockensubstanz produziert. Man sieht also, daſs die Verminderung der Produktion an Nicotin mit der Verminderung an organischer Substanz überhaupt Hand in Hand geht.

Die Transpirationsgröſse lieſs sich variieren durch Beschränkung der Verdampfung mittels übergestülpter Glaskästen. Die Resultate waren:

Natürliche Transpiration	3,10 %,	verminderte Transpiration	3,20 %
„ „	2,90 „	„ „	3,55 „.

Diese Zahlen scheinen zu beweisen, daſs die künstlich verminderte Verdampfung einen kleinen, wiewohl günstigen Einfluſs auf die Nicotinerzeugung hat. Wenn man aber bedenkt, daſs die künstliche Transpirationsverminderung nicht möglich war ohne eine Erhöhung der Temperatur, u. diese günstig wirkt, so würde bei der Geringfügigkeit des Unterschiedes eher ein negativer als ein positiver Einfluſs übrigbleiben. (LVSt. **38.** 453—67. 10/4. [Nov. 1890.] Wageningen. Holländ. Centralversuchsstat.)

SACHSSE.

R. Lépine u. **Barral**, *Das glykolytische Ferment im Blute.* Als glykolytisches Vermögen des Blutes (vgl. **90.** II. 248; **91.** I. 511. 678) bezeichnen Vf. den Verlust in Prozenten des Zuckers, welchen das Blut an Zucker erleidet, wenn es 1 Stunde lang auf 38—39° erhitzt wird. Vf. haben das glykolytische Vermögen in diesem Sinne im Aderlaſsblute verschiedener Kranken bestimmt und geben folgende Zahlen:

Pneumonie . . .	35	Fettsucht	24	Diabetes	7
desgl. . . .	25	Diabetes	3,3	Diabetes	5,5
Urämie	23	Diabetes	1,6	Diabetes	2,1

Bei dem gesunden Menschen kann man das glykolytische Vermögen auf mehr als 25 schätzen. (Cr. **112.** 604—5. [23/3.*].) SACHSSE.

L. Hugounenq, *Über den Einfluſs einiger Weinbestandteile auf die peptische Verdauung.* Alle Weine, ohne Ausnahme, verlangsamen die Pepsinverdauung; die an Farbstoffen u. Weinstein reichen sind die schädlichsten. Unter den Bestandteilen eines Naturweines bewirkten die färbenden zusammen mit dem A. u. dem Weinstein bei den Verss. eine Verlangsamung oder sogar Verhinderung der peptischen Verdauung. Die Säure junger Weine ist nicht im stande, diese hervorzurufen, denn in den meisten Fällen war die Acidität ohne Einw. — Unter den zur künstlichen Färbung der Weine verwendeten Farbstoffen hemmten die Pepsinverdauung das Methylenblau, das Azoflavin u. besonders das Fuchsin. Pflanzenfarben, wie der Malvenfarbstoff, Hollunder u. Maqui (**88.** 956) übten, ebenso wie das Önolin, eine schädliche Wirk. darauf aus. Dagegen fand Vf., daſs durch die Entfernung eines Teiles des Wein-

steines mittels des Gipsens dem Weine ein Bestandteil genommen wird, welcher die Pepsinverdauung zu verlangsamen im stande war. Die Verdauung mit gegipsten Weinen ging viel schneller als bei Naturweinen von statten. Jedoch dürfte dieser Umstand nicht etwa ein Grund dafür sein, um die Einw. gegipster Weine auf den Organismus anders zu beurteilen, als bisher. (JPCh. [5.] **23.** 274—79. 15/3.) PROSK.

O. Hagemann, *Der Eiweifsumsatz im tierischen Organismus.* Während der ausgewachsene Organismus nach den vorhandenen Untersuchungen mit jeder dargereichten Eiweifsmenge nach einiger Zeit sich ins Gleichgewicht setzt, vorher aber unter den besten Bedingungen höchstens 25% des Eiweifses ansetzt, liegt für den wachsenden Organismus die Sache anders, indem das neugeborene Individuum anfangs 75% und mehr des aufgenommenen Eiweifses ansetzt. Bald aber läfst dieser hohe Prozentsatz der Eiweifsverwertung nach, der Ansatz sinkt mit steigendem Lebendgewichte. Wie wirkt nun die intrauterine Entwickelung der Föten auf den Eiweifsumsatz der Mutter, u. wie verhält sich deren Eiweifsumsatz, wenn die Bildung der Milch grofse Mengen eigentümlich modifizierter Eiweifskörper ihrem Leibe entzieht? Um zur Klärung der Frage beizutragen, ob u. wieviel Verluste stattfinden, oder ob die Eiweifsumbildung quantitativ genau geschieht, hat Vf. auf Veranlassung von ZUNTZ den Eiweifsumsatz während der Schwangerschaft und der Laktation bei zwei Hündinnen untersucht. Beide Tiere, welche ein reichliches Futter mit viel Eiweifs erhielten, nahmen dabei an Körpergewicht zu u. hatten einen täglichen Stickstoffansatz von 0,570, bez. 0,627 g. Sobald aber Brunst eingetreten war u. Befruchtung stattgefunden hatte, wonach doch immer eine wenn auch im Anfange nur geringe Menge Eiweifs für den wachsenden Uterus und die Embryoanlage in Anspruch genommen werden mufste, hielt sich der Eiweifsumsatz nicht nur nicht auf der früheren Höhe, sondern er stieg so stark an, dafs das Tier 0,376 g bez. 0,519 g N mehr mit dem Harne ausschied, als es aus der Nahrung resorbierte, so dafs der eigentliche Körper des Muttertieres nach doppelter Richtung an Eiweifs verarmte. Diese übergrofse Zerstörung an Eiweifs hielt, stetig geringer werdend, bis zur Mitte der Schwangerschaft an, dann aber wurde die Ordinate der N-Ansatzkurve positiv, und gegen Ende der Schwangerschaft, besonders in den letzten acht Tagen, als neben der Fötenbildung auch noch ein starkes Wachstum der Brustdrüsen, sowie Milchbildung stattfand, wurde viel Stickstoff, nämlich täglich 1,617 g zurückgehalten. Für die nun folgende vierwöchige Sekretion der Milch wurde ebenfalls viel Eiweifs zurückgehalten, täglich 1,498 g. Nach vier Wochen wurden die Jungen weggenommen, worauf nach wenigen Tagen sexuelle Ruhe eintrat. Auch in dieser Nachperiode wurde erheblich Stickstoff angesetzt, täglich 1,297 g. Die Tiere hatten durchaus keinen individuellen hohen Eiweifsumsatz, was sich daraus ergiebt, dafs dieselben beiden Tiere in anderen Stoffwechselreihen schon mit der halben N-Einfuhr auf Stickstoff- und Körpergleichgewicht zu bringen gewesen waren.

Um die Vorgänge u. die Eiweifszers. im Innern des Muttertieres näher zu beleuchten, berechnet Vf. nunmehr die Differenzen im Eiweifsbestande der Mutter aus den vorliegenden Daten u. aus den Lebendgewichtsverhältnissen der Jungen. Hieraus ergiebt sich, dafs die Bildung der Föten trotz der sehr reichlichen Nahrung unter Eiweifsverlust des Muttertieres stattgefunden hatte. Wenn trotz dieses Verlustes das Tier nach der Geburt um 810 g schwerer war als bei der Konzeption, so ist diese Zunahme auf Fett und W. zu beziehen. Während der 28-tägigen Laktationsperiode blieben im Körper 41,944 g N (täglich 1,498). Die Jungen nahmen dabei um 2510 g zu. Da nach Verss. von SOXHLET am Saugkalbe dasselbe 74% der aufgenommenen Eiweifsmenge zum Ansatz bringt, so mufste, wenn dieses Verhältnis auch beim Hunde gilt, das Muttertier 76 g N in Form von Milch hergeben. (2510 g enth. 351,4 g Eiweifs = 56,2 g N, oder es müfste, wenn diese verwertete Menge 74% der ganzen Aufnahme entspricht, 76 g aufgenommen werden.) Das Muttertier verlor

also 76—41,944 = 34,056 g N = 1014 g Fleisch von seinem Körper. Die Einbuße an Körpergewicht betrug aber 1220 g, u. die Differenz oder 206 g ist somit als Fett oder Wasserverlust anzusehen.

Wir sehen also, daß ein Tierkörper, welcher sich unter anderen Verhältnissen mit der Hälfte der hier gebotenen N-Menge ins Gleichgewicht gesetzt hatte, welcher eine Nahrung von ganz erheblich höherem kalorischen Äquivalente, als erforderlich war, erhielt, durch sexuelle Verhältnisse gezwungen wurde, das mit der Nahrung aufgenommene, bez. in seinem Körper befindliche Eiweiß anders als unter gewöhnlichen Verhältnissen zu verarbeiten. Der Effekt war der, daß der Körper zunächst an Eiweiß verarmte u. fettreicher wurde. Der größere Fettreichtum einerseits, die Verarmung an Eiweiß andererseits sind zwei Momente, welche unter alltäglichen Verhältnissen den Eiweißumsatz im Körper herabsetzen; eine stetige Herabsetzung des Eiweißumsatzes trat auch hier ein. Im letzten Teile der Schwangerschaft, als auch die Milchdrüsen dem übrigen Körper Eiweiß entzogen, war der Eiweißumsatz auf ein Minimum herabgedrückt, er war aber immer noch viel höher als bei dem in sexueller Ruhe befindlichen Tiere, welches bei der halben N-Einfuhr doch noch N ansetzte. Diesen erhöhten Eiweißumsatz des schwangeren Tieres dürfen wir deswegen nicht auf den Stoffwechsel der Föten schieben, weil nach den Arbeiten von Soxhlet und Camerer neugeborene Individuen den größten Teil des gebotenen Eiweißes ansetzen.

Während der 28-tägigen Laktationsperiode wurde der Körper täglich um 1,2 g N ärmer, trotzdem blieb der hohe Eiweißumsatz, welcher ungefähr 8 g N entsprach, gleichmäßig bestehen, während es als ganz sicher zu betrachten ist, daß das Tier unter alltäglichen Verhältnissen stetig u. rapide weniger Eiweiß zerstört hätte, um sich so auf seinem Eiweißbestande mindestens zu halten, wenn nicht diesen zu vergrößern. In der Nachperiode ist allerdings die N-Ausscheidung um 0,2 g größer als in der Laktationsperiode, aber das Tier setzt hierbei auch erhebliche Eiweißmengen an. Nach den obigen Berechnungen gab das Tier in der Milch täglich ca. 2,7 g N ab (in 28 Tagen 76 g), demnach verblieben im Körper von den resorbierten 9,6 g 6,9 g. Mit dieser N-Menge kam das Tier nicht ins Gleichgewicht, sondern gab noch 1,2 g N her. In der folgenden Periode sexueller Ruhe, wo dem Körper die ganzen 9,6 g zur Verfügung standen, setzte es 1,3 g N an. Demnach bedingte ein Unterschied der disponiblen Eiweißmenge um 2,7 g N einen Unterschied im Ansatze von 1,2 + 1,3 = 2,5 g. Unter gewöhnlichen Verhältnissen wird von einer Eiweißzulage niemals soviel zum Ansatz gebracht, es ist also während der Laktation relativ mehr Eiweiß zersetzt worden, als der Ernährung entsprach, u. wir können also nicht zweifeln, daß während der Laktation noch ein besonderes, den Eiweißzerfall steigerndes Moment mitwirkt. Dieses Moment dürfte darin begründet sein, daß die tierischen Zellen nicht im stande sind, Eiweiß synthetisch aufzubauen; ja sie sind nicht einmal im stande, eine Art der Eiweißkörper ohne Verlust an N in eine andere Art überzuführen. Könnten sie Synthesen von Eiweiß vornehmen, so würden sie es wohl sicher unter diesen Bedingungen thun. So aber müssen wir annehmen, daß bei der Umwandlung von Eiweiß des Muttertieres in Organeiweiß des Uterus u. der Föten u. in die Eiweißkörper der Milch N-haltige Atomgruppen des Eiweißes ihren spezifischen Charakter verlieren, sich derartig umlagern, daß sie in das neue Eiweißmolekül nicht wieder aufgenommen werden können und mit dem Harne ausgeschieden werden müssen. (LJa. **20.** 261—91. 8/4. Berlin. Tierphys. Inst. d. landw. Hochsch.) Sachsse.

Simon Duplay u. **Maurice Cazin**, *Einwirkung der Carbolsäure auf Tiere.* Vff. untersuchten die Wirkung der Koch'schen Lymphe auf gesunde Tiere, wobei die Lymphe zur Injektion nach der in Deutschland üblichen Vorschrift mit einer $5^0/_{00}$-igen Carbolsäurelsg. verdünnt wurde. Die Verss. wurden mit Mäusen, Ratten

u. Meerschweinchen angestellt, wobei häufig Konvulsionserscheinungen in geringerem oder stärkerem Grade bemerkbar wurden. Da ähnliche Störungen selbst mit relativ viel stärkeren Dosen KOCH'scher Lymphe bei gröſseren Tieren (Kaninchen, Hühnern, Hunden) nicht bemerkt wurden, in diesen Fällen aber die Menge der als Träger der Lymphe dienenden Fl. im Verhältnis zum Gewichte der Tiere viel geringer war, so lag die Vermutung nahe, daſs die Störungen bei den Mäusen, Ratten und Meerschweinchen auf die Wirkung der Carbolsäure in der injizierten Fl. zu schieben sei. Der Versuch bestätigte dies. Die konstant letalen Dosen bei subkutaner Injektion waren, auf 1 kg Tier berechnet, 0,296 g Carbolsäure bei Mäusen, 0,657 g bei Ratten, 0,68 g bei Meerschweinchen und 0,514 g bei Kaninchen. Bei Dosen pro Kilogramm Tier von 0,125 g bei Mäusen, 0,217 g bei Ratten, 0,445 g bei Meerschweinchen und 0,266 g bei Hunden wurden bei den letzteren nur schwache, bei den anderen Tieren starke Konvulsionen bewirkt. Der Effekt war endlich ganz oder fast Null bei Dosen pro Kilogramm von 0,043 g Mäuse, 0,077 g Ratten, 0,088 g Meerschweinchen, 0,139 g Kaninchen und 0,106 g Hund. Die Versuche zeigen also, daſs die Konvulsionserscheinungen nicht durch die KOCH'sche Lymphe, sondern durch die zu ihrer Verdünnung angewandte Carbolsäure hervorgerufen werden, daſs aber in der Empfindlichkeit gegen die Carbolsäure zwischen einzelnen Tierarten groſse Unterschiede bestehen. (Cr. **112**. 627—30. [23/3.*].) SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. Reichardt, *Das Reichsnahrungsmittelgesetz, der Richter und die Sachverständigen.* An der Hand zahlreicher praktischer Beispiele bespricht Vf. die sehr zeitgemäſse Frage des chemischen Sachverständigen vor Gericht. Vor allem beanstandet Vf. die gesetzliche Bestimmung (§. 72 der Strafprozeſsordnung), nach welcher die Auswahl der Sachverständigen gänzlich dem Richter überlassen bleibt, der sich über die Qualifikation des betreffenden Experten in vielen Fällen ein sicheres Urteil nicht zu bilden vermag. Die Betrachtungen führen zu dem Ergebnisse, daſs die neueren gesetzlichen Bestimmungen über den Verkehr mit Nahrungsmitteln etc. unbedingt entsprechende vor- u. ausgebildete, staatlich geprüfte Sachverständige erheischt u. daſs diesen dann aber auch eine bestimmte, für den Thatbestand entscheidende Stellung u. gleiche Rangstufe mit den Richtern zu teil werde, so daſs der Richter nicht nach Gutdünken Sachverständige wählen oder sich über die von letzteren begründeten Urteile hinwegsetzen kann. Sachverständige sind staatlich mit ihrer Aufgabe zu betrauen, damit die öftere Inanspruchnahme denselben um so mehr Erfahrungbiete. Gutachten sollen vor der mündl. Verhandlung in schriftl. Form erstattet werden. — Von weiteren Ausführungsgesetzen verspricht sich Vf. keinen Erfolg, da diese den Übelstand nicht beseitigen, daſs der Richter in Dingen Urteil spricht, die er nicht verstehen kann. Die Forderungen des Vfs. gipfeln in der Einführung eines Staatsexamens für chemische Sachverständige u. in der Anstellung letzterer bei den Gerichten nach Art der Gerichtsärzte. (ZAng. 1891. 142—46. Jena.) HEFELMANN.

Einwirkung des Frostes *auf die Verunreinigungen des Wassers.* Die Gesundheitskommission von Massachusetts hat verschiedene Proben Eis analysieren lassen, um obige Frage zu beantworten, u. ist dabei zu dem Ergebnisse gelangt, daſs beim Zufrieren der Oberfläche eines Teiches oder Flusses eine groſse Menge der Verunreinigungen des W. sich unter der Eisdecke befindet, das Eis selbst aber daran sehr arm ist (vergl. HEYROTH **88**. 1559; FRAENKEL **86**. 734). Sobald Schnee auf eine schwache Eisfläche fällt oder Regen, dann enthält nach dem Frieren desselben das oberflächlich gebildete Eis die Verunreinigungen des Schnees oder Regenwassers.

Der reinigende Einfluſs des Frostes erstreckt sich der Hauptsache nach auf die gel. Verunreinigungen, weniger auf die suspendierten. Das Verhältnis der organischen Stoffe des Eises aus dem Schnee zu den Verunreinigungen des W. beträgt 69 : 100; für andere Eissorten ist dasselbe 12 : 100, u. für Klareis sogar nur 6 : 100. Während demnach das Eis unreiner Wässer eine geringe Menge von Verunreinigungen aufgenommen hat, ist das aus dem Schnee entstandene Eis bedeutend verunreinigter. Die Gesundheitskommission warnte daher das Publikum vor der Verwendung solchen Eises. (AmPh.; JPCh. [5.] **23.** 308—9. 15/3.) PROSKAUER.

B. Proskauer, *Die Reinigung von Schmutzwässern nach dem System Schwartzkopff.* Die Methode besteht darin, daſs die von den Sammelgruben der Klosets durch pneumatische Vorrichtungen in einen Sammelcylinder (das Mischgefäſs) gehobenen Fäkalien nach ihrer Zerkleinerung im letzteren zuerst mit Kalkmilch, dann mit Magnesiumsulfatlösung, ferner mit durch H_2SO_4 aufgeschlossenes Lahnphosphat und schlieſslich mit Chlormagnesiumlösung, der Reihe nach, mechanisch gut gemischt werden. Diese Mischung flieſst in Absatzkästen, worin sich der Schlamm zu Boden setzt. Nach der Klärung der Fl. gelangt die obere klare Schicht auf ein Torffilter, der abgesetzte Schlamm wird ebenfalls in einen Behälter, den Schlammkasten, gebracht, dessen Boden mit einer Torfschicht bedeckt ist u. nur das Abflieſsen der aus dem Schlamm sickernden Fl. gestattet. Der stichfähig gewordene Schlamm nebst Torf wird dann mit dem Torf, der zur Filtration des geklärten W. gedient hat, gemengt u. in einem besonderen Apparate bei ca. 70° getrocknet, zerkleinert u. zu Poudrette verwandelt. Unters. wurde, ob u. inwiefern aus den in der Anstalt allein behandelten Fäkalmassen die offensiven Bestandteile mittels der in Anwendung gebrachten Chemikalien und durch die Torffiltration entfernt wurden. Die Prüfung erstreckte sich ferner auf die Fll., welche zu und aus der Reinigungsanstalt gelangten, sowie auf die im Stadium nach erfolgter Beimischung der Chemikalien und vor der Torffiltration befindlichen Effluvien. Die bakteriologische Untersuchung wurde nicht nur möglichst bald nach der Entnahme der Proben, sondern auch in angemessenen Zwischenräumen nach der letzteren angestellt u. darauf gerichtet, das weitere Verhalten der in den Abwässern nach der Reinigung verbliebenen organisierten Keime und der Nährsubstanzen (Fäulnisfähigkeit) unter Verhältnissen zu verfolgen, welche den natürlichen möglichst ähnlich gestaltet waren. Um die Fäulnisfähigkeit der gereinigten Effluvien festzustellen, wurden Proben davon in geschlossenen Flaschen u. in offenen flachen Schalen stehen gelassen u. der Geruch und die Vermehrung der Keime darin täglich konstatiert.

Es ergaben sich bei diesen Unterss. folgende Resultate: 1. Das SCHWARTZKOPFF'sche Verfahren ist im stande, alle suspendierten Stoffe aus der Jauche zu entfernen, dieselbe also vollkommen zu klären. Die Klärung wird in hinreichender Weise allein schon durch den Zusatz von Kalk und Magnesiumsulfat erreicht. Die beiden anderen Lsgg. der Chemikalien, das Lahnphosphat und Chlormagnesium, befördern allerdings auch ihrerseits das Zustandekommen des klärenden Nd., sind aber für den Zweck der Klärung nicht unbedingt nötig. Dieselben scheinen nur in der Absicht verwendet zu werden, um auf die gel. Stoffe einzuwirken, resp. den Dungwert der Poudrette zu erhöhen. Die Torffiltration ist bei der Klärung der Jauche nicht beteiligt. — 2. In Bezug auf die Beseitigung von gel. organ. Stoffen hat sich ein Unterschied herausgestellt, je nachdem die dem Reinigungsverfahren unterworfene Jauche sich in mehr oder weniger vorgeschrittener Zers. befand. Von der Gesamtmenge der organ. Stoffe lieſs sich mit einiger Sicherheit nur die Abnahme der nicht flüchtigen Stoffe, u. zwar auch nur in der weniger zers. Jauche ermitteln. Dieselbe betrug in einem Falle 61%. Der Einfluſs des Reinigungsverfahrens auf die Beseitigung der in Bezug auf die Fäulnisfähigkeit viel wichtigeren N-haltigen Substanzen im ganzen u. des NH_3 insbesondere ist ein sehr viel geringerer. Derselbe war bei

der mehr zers. Jauche unmerklicher, als bei den weniger in Zers. übergegangenen Jauchefl., denn es betrug in letzterem Falle die Abnahme für den Gesamtstickstoff 25‰, für den N der ammoniakartigen, flüchtigen Verbb. 18‰. 3. Auch die chem. Wirkung auf die gel. Stoffe kommt fast ausschliefslich dem Zusatz von Kalk zu. 4. Die Torffiltration hat auf die gel. Stoffe der geklärten Jauche nur insofern einen Einflufs, als dieselben durch die von neuem eintretende Fäulnis weiter zers. u. teilweise in flüchtige Verbb. übergeführt werden. Eine Nitrifikation der N-haltigen Substanzen, wie sie beispielsweise bei der Reinigung von städtischen Abwässern durch Bodenfiltration unter Mitwirkung der Vegetation bewirkt wird, tritt aber bei der Torffiltration nicht ein. Als Endprod. der im Torffilter vor sich gehenden Zers. der N-Verbb. erscheint nur NH_3. 5. Das Reinigungsverfahren wirkt bis zu einem gewissen Grade auch desinfizierend auf die Jauche. Es werden durch den Zusatz der Chemikalien aus der geklärten Fl. alle Mikroorganismen bis auf einen geringen Rest entfernt. Der aus der geklärten Fl. sich absetzende Nd. oder Schlamm dagegen bleibt noch reich an Bakterien, ist also unvollkommen desinfiziert. Auch die fast keimfrei geklärte Jauche wird bei der Filtration durch den mit faulenden Stoffen imprägnierten Torf wieder reich an Mikroorganismen. 6. Die desinfizierende Wirkung der Chemikalien beruht ausschliefslich auf dem Gehalt der letzteren an Kalk. Die Wirkung desselben erreicht bei der im Reinigungsverfahren zur Anwendung kommenden Menge ihren Höhepunkt nach etwa 24 Stdn. Sie wird abgeschwächt durch die übrigen Chemikalien, welche den Kalk teilweise in unwirksame Verbb. überführen. Zusatz von mehr Kalk, u. zwar in solcher Menge, dafs 5‰ freier Kalk 10 Min. lang wirken können, sowie Verzicht auf die Torffiltration würden voraussichtlich eine vollständige Desinfektion der geklärten Abwässer, sowie des abgesetzten Schlammes zur Folge haben. 7. Die geklärte Jauche ist sowohl vor, als auch nach der Torffiltration reich an organ. u. insbesondere N-haltigen Stoffen. Sie ist deshalb fäulnisfähig u. geht in Berührung mit Luft sehr bald in „stinkende Fäulnis" über. Ein Gehalt an freiem Kalk kann den Eintritt der Fäulnis so lange verzögern, bis der Kalk in Calciumcarbonat verwandelt und unwirksam geworden ist. 8. Die nach dem Reinigungsverfahren in der jetzigen Gestalt aus dem Torffilter und dem Schlammkasten abfliefsenden Fll. befinden sich bereits in Zers. u. können in solchem Zustande öffentlichen Wasserläufen nicht zugeführt werden. 9. Mit Rücksicht auf den Gehalt an fäulnisfähigen Stoffen müfste die geklärte Jauche beim Einleiten in öffentliche Wasserläufe mindestens 100-fach (d. h. bei der während der Unterss. vorgefundenen Konzentrationen) verd. werden, um nachträgliche Fäulnis zu vermeiden. Da die Verd. nur die Fäulnisfähigkeit, aber nicht etwa vorhandene Infektionsstoffe beseitigt, so kann die Einleitung der geklärten Jauche in öffentliche Wasserläufe nur dann in Frage kommen, wenn durch vollkommene Desinfektion derselben auch eine Sicherheit für die Beseitigung der Infektionsstoffe gegeben ist. 10. Die Poudrette enthält die Fäkalien in ungenügend desinfiziertem Zustande. 11. Die Torffiltration bildet einen Teil des Reinigungsverfahrens, welcher demselben in keiner Weise zum Vorteil gereicht, dasselbe im Gegenteil nachteilig beeinflufst. (ZH. **10**. 51—88. März. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

B. Proskauer u. **Nocht**, *Über die chemische und bakteriologische Untersuchung der Kläranlage (System Röckner-Rothe) in Potsdam.* Die Reinigung städtischer Abwässer hat den Zweck, alle etwa darin vorhandenen Infektionsstoffe zu vernichten u. das W. derartig zu verändern, dafs es nicht mehr in stinkende Fäulnis übergehen kann. Von diesem Gesichtspunkte aus wurde die Wirkung der Kläranlage in Potsdam untersucht. Dieselbe reinigt augenblicklich die Abgänge von 2300 Einwohnern. Die Abwässer — meist aus Fäkalien bestehend — sammeln sich zunächst in einem ca. 540 m von der Klärstation entfernten „Brunnen", fliefsen von da durch Heberwirkung in einen zweiten Brunnen, welcher sich auf der Klärstation befindet, darauf

durch einen Mischkanal in den eigentlichen Klärapparat, d. i. in einen schiefstehenden Klärcylinder nach dem System RÖCKNER-ROTHE. Im Mischkanal findet die innige Vermischung mit Chemikalien, darunter Kalkmilch, statt. Im Klärcylinder wird die Jauche-Chemikalienmischung durch Erzeugung eines luftverdünnten Raumes zum langsamen Aufsteigen gebracht, wobei die suspendierten groben Flocken zurückbleiben. Das schnellere Absetzen und Klären wird noch dadurch unterstützt, daſs vier innerhalb des Turmes schräg gestellte parallele Wellblechplatten den suspendierten Bestandteilen eine vergröſserte Absitzfläche darbieten, auf welcher dieselben langsam herabgleiten. Oben in dem Turm ist die Fl. ganz klar u. flieſst, nachdem sie einen behufs gleichmäſsigen Aufsteigens der Fl. im Cylinder angebrachten „Stromverteiler" passiert hat, durch einen Überlauf in einen Kanal, der sie in die 580 m breite Havelbucht bei Potsdam abführt. Die Klärung geschieht vorläufig zweimal täglich, des Morgens um 11 Uhr u. des Nachmittags um 3 Uhr.

Die Unterss. zeigten, daſs die Abwässer, wie sie augenblicklich in Potsdam zur Reinigung gelangen, sich von den bisher mittels desselben Verfahrens behandelten städtischen Abwässern anderer Städte durch eine stärkere Konzentration u. durch einen viel höheren Gehalt an Fäkalstoffen unterscheiden. Ihre Klärung ist eine vollständige, jedoch die Entfernung der gel. fäulnisfähigen Stoffe eine unvollständige. Die Oxydierbarkeit hatte sich nach dem Passieren der Jauche durch den Cylinder um 44% u. die Menge der organischen stickstoffhaltigen Substanzen um 36% vermindert. Die Fäulnis wird vorläufig dadurch verhindert, daſs augenblicklich nur verhältnismäſsig geringe Jauchemengen zur Reinigung gelangen u. diese nach ihrer Klärung durch Einleiten in die Havel derartig verd. werden, daſs die Zus. des Wassers im Havelbecken (wenigstens bei den während der Unterss. beobachteten Wasserständen) schon 1 m unterhalb des Jauchezuflusses nur ganz unwesentlich, 10 m unterhalb desselben aber gar nicht mehr verändert wird. Bei der starken Konzentration der Jauche u. dem damit zusammenhängenden Gehalt an Fäkalstoffen wird eine genügende Desinfektion nicht erreicht, weil der Kalkzusatz viel zu gering war. Wird fünfmal soviel Kalk hinzugefügt, als bisher, so wird die Anzahl der Mikroorganismen in kurzer Zeit erheblich reduziert; nach den bisher vorliegenden Verss. nach dieser Richtung hin, würde also durch die Nachwirkung auch selbst etwas geringerer Kalkmengen, als der fünffache Zusatz von dem, der jetzt in Potsdam üblich ist, eine als ausreichend zu bezeichnende Verminderung der entwickelungsfähigen Keime herbeigeführt werden können. Der aus dem Klärbrunnen durch die Schlammpumpe entfernte Schlamm erwies sich als ungenügend desinfiziert.

Die Oxydierbarkeit der Fll. vor u. nach der Reinigung wurde so bestimmt, daſs gleiche Verdd. mit dest. W. hergestellt wurden, u. zwar wurden diese so gewählt, daſs von 100 ccm der Verdünnungen nicht mehr als 4—6 ccm $^1/_{100}$ $KMnO_4$-Lsg. zur Oxydation beansprucht wurden. Die Kochdauer der mit der Chamäleonlösung versetzten Fll. war genau 10 Min. (ZH. **10**. 111—35. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

W. Eber, *Beiträge zur Untersuchung animalischer Nahrungsmittel.* 1. *Ein chemisches Merkmal der Fäulnis.* Die Fäulnis eines animalischen Stoffes beginnt, sobald nur ein Keim eines Fäulniserregers auf einen geeigneten Nährboden fällt; faul ist jedoch erst ein Objekt, sobald sich die Fäulnisprodd. unseren Sinnesorganen durch Abweichungen von dem normalen Geruch und Geschmack, der Farbe und der Konsistenz verraten. Ein objektives Merkmal bildet die Ggw. freien NH_3 in den Fäulnisprodd. Den Nachweis der Fäulnis basiert Vf. daher auf den Nachweis freien NH_3. Da reine HCl, das Reagens auf NH_3, mit feuchter Luft, wie dieselbe in der Nähe frischen Fleisches zu finden ist, Nebel bildet, so verwendet Vf. als *Reagens auf NH_3* ein Gemisch von 1 Tl. HCl, 3 Tln. A. u. 1 Tl. Ä. — Man beschickt ein Reagensglas von 2 cm Durchmesser und 10 cm Länge mit so viel Reagens, daſs die Fl.-Höhe 1 cm beträgt, verkorkt u. schüttelt einmal um. Nunmehr streift man mit

einem Glasstabe eine Probe ab oder läfst ein erbsengrofses Partikelchen an dem unteren Ende des Glasstabes adhärieren und taucht den Glasstab schnell in das mit den Dämpfen von HCl, A. u. Ä. erfüllte Probierglas, so dafs sein unteres Ende etwa 1 cm über dem Fl.-Niveau bleibt u. die Wände nicht berührt. Bei Ggw. von freiem NH_3 senken sich Nebel vom Ende des Stabes herab. Der Glasstab mit Probe kann auch an dem Korke eines cylindrischen Gefäfses von obigen Dimensionen angebracht werden. Reagens und Probe seien von gleicher Temperatur. (ATh. **17.** 222—24. Berlin.) HEFELMANN.

E. Reichardt, *Zusammensetzung des Sauerkrautes u. Nährwert desselben.* Die Unters. ergab für:

	Magdeburger	Jenaer	Sauerheu
W. (bei 100°) . . .	92,084	90,024	89,960%
N-Substanz	1,419	1,550	4,287 „
N-freie Substanz . .	3,620	4,525	2,133 „
Fett	0,791	1,040	1,700 „
Asche	1,390	2,050	1,100 „
Milchsäure	1,08	1,53	0,45 „

Im allgemeinen wird das Sauerkraut für leicht verdaulich gehalten, u. die Säure, welche sich gebildet hat, kann namentlich lösend auf die Eiweifsstoffe wirken. Andererseits kann sie auch beschwerend für solche Leute sein, welche an u. für sich an zu reichlicher Bildung von Magensäure leiden. Diese beiden Wirkungen erklären demnach vollständig die verschiedenen Ansichten über die Verdaulichkeit des Sauerkrautes. Die Kohlgemüse gehören zu denjenigen, welche bei Verminderung der N-freien Nahrungsmittel zu geben sind, u. ersetzen dann füglich die volle Nahrung. Das Sauerheu enthält nur $^1/_2$ soviel Säure als Sauerkraut, mehr Holzfaser wegen der Stiele u. auch mehr N-haltige Substanz. (ZNH. **5.** 43—45. März. Jena.) PROSKAUER.

Bernhard Fischer, A. Sartori u. G. Runschke, *Fälschungen in Deutschland* (Jahresber. d. Unters.-Amtes Breslau. Schlufs v. **91.** I. 340). Die D. des Milchserums wird zwischen 1,026—1,028 u. von 1,027—1,029 schwankend angegeben, was Vff. auf unzureichende Methoden der Bestimmung von D. zurückführen. Unter dem Namen *Galaktoserummeter* schlagen Vff. für diese Zwecke Aräometer vor, welche noch die vierte Dezimale anzeigen u. bis auf ca. 0,0006 genaue Zahlen liefern. Vorläufig verzichten die Vff. noch auf Angaben von Grenzzahlen. (Das Galaktoserummeter wird von GREINER in München gefertigt.) — *Kaffee.* Gutachtlich sprachen sich Vff. gegen die Glacierung des Kaffees durch Paraffin aus. — *Wein.* Acht Ungarweine waren zweifellos Gemische von Trauben- u. Rosinenwein. — *Obst- u. Fruchtwein* kamen mit wenig oder viel A. versetzt vor. Ein Zusatz von 5% A. wurde als zulässig erklärt, ein solcher von 10% beanstandet. — *Schweinefett* war in vielen Fällen der Verfälschung mit Pflanzenölen „verdächtig", in noch zahlreicheren Fällen sicher mit Pflanzenöl, Baumwollsamenöl verfälscht. — *Kochgeschirre* entsprachen im allgemeinen den Anforderungen. — *Farbkästen* für Kinder enthielten Bleiweifs, Chromgelb u. Mennige; eine Trommel bestand aus 40% Pb u. 60% Sn. — *Talglichter* enthielten in 100 g 1,58 g As_2O_3 oder 2 g Schweinfurter Grün. — Eine Tasse aus Zn wurde beanstandet. — *Putzwasser* enthielt in 100 ccm 24,39 g HNO_3, 1,58 g H_2SO_4 u. 3,96 g Hg. — Eine *Konservierungsflüssigkeit* war lediglich eine Calciumdisulfitlsg. (RFa. **4.** 129—32. Breslau.) HEFELMANN.

S. W. Abbott, *Fälschungen in den Vereinigten Staaten.* Verfälscht waren *Milch, Butter, Schweinefett, Essig, Gewürze, Weinstein, Melasse, Platanensirup, Kaffee und Drogen.* (RFa. **4.** 134. Boston.) HEFELMANN.

G. Apolonatos, *Fälschungen in der Türkei. Wismutnitrat* enthielt u. a. Kalk

u. $PbCl_2$. „*Extrakt aus krystallisiertem Chinin*“ enthielt kein Chinin. (RFa. **4.** 135. Konstantinopel.) HEFELMANN.

Hébert, *Schneller Nachweis einer Pfefferverfälschung.* Das Polarisationsmikroskop gestattet, schnell eine Verfälschung des Pfefferpulvers mit Getreide, Olivenschalen, Nufsschalen u. dgl. nachzuweisen. Um diese Unters. auch aufserhalb des Laboratoriums in den Magazinen der Kaufleute ausführen zu können, bedient sich Vf. statt des Mikroskopes einer einfachen Lupe u. statt der Polarisationsvorrichtung an dem ersteren einer Turmalinzange. Reiner Pfeffer wird stets in schwarzen Körnern auf grünem Grunde erscheinen. (JPCh. [5.] **23.** 283—84. 15/3.) PROSKAUER.

G. Possetto, *Safran von Algier (extra), ein neues Safransurrogat.* Dieses von einem französischen Hause auf den Markt gebrachte Präparat wird zum Färben von Eiernudeln u. als Ersatz für Safran empfohlen. Es stellt ein orangefarbenes Pulver dar, welches aus einem Gemische von Martiusgelb u. Tropäolin 000 Nr. 2 mit einer geringen Beimengung von Crocin besteht. Zum Nachweise desselben in Teigwaren wird mit A. extrahiert, das alkoh. Extrakt eingedampft, der Rückstand in W. gel. und in die Lösung nach dem Filtrieren Wollfäden hineingelegt. Erwärmt man die letzteren, nachdem sie mit W. gewaschen sind, mit NH_3-W., bis zur Vertreibung des NH_3, u. setzt HCl hinzu, so entsteht ein gelblichweifser Nd. von Dinitronaphtol, welches durch Ä. mit hellgelber Farbe gel. wird. Man trennt den Ä. von der wss., das Tropäolin enthaltenden Schicht, neutralisiert letztere mit NH_3, dampft ein und behandelt den Rückstand mit konz. H_2SO_4, wobei eine fuchsinrote, nach der Verd. gelbe Lsg. sich bildet. (ZNH. **5.** 45—46. März. Turin.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

B. Brauner, *Die volumetrische Bestimmung des Tellurs.* (JCh. **59.** 238—53. — C. **91.** I. 731.) ARENDT.

C. Reinhardt, *Zur Bestimmung des Phosphors im Roheisen mittels der Brauns'schen Eimerzentrifuge.* Die P-Bestimmung von GÖTZ (St. **7.** 118), welche von UKENA (St. **7.** 407), K. BORMANN (**90.** I. 144) u. M. A. v. REIS (**90.** I. 190) näher studiert, resp. verbessert worden ist, liefert nach Ansicht Vf's. nur dann sichere Resultate, wenn der Einflufs der Fällungstemperatur u. der Schleuderzeit berücksichtigt wird. Je höher nämlich die Fällungstemperatur, desto gröfser das Vol., je länger die Schleuderzeit, desto kleiner ist das Vol. des Nd. Man arbeite stets mit gleich grofsem Vol. der zu fällenden Fl., setze immer das nämliche Vol. NH_4NO_3-Lsg. zu, fälle stets bei derselben Temperatur unter Benutzung eines konstanten MoO_3-Zusatzes. Man schüttle die Fl. nach der Fällung immer gleich lange, und endlich wende man immer eine gleich lange Schleuderdauer bei einer ungefähr gleich bleibenden Schleudergeschwindigkeit an. Sehr wichtig ist die Feststellung des mittleren Koeffizienten, d. i. des Faktors, mit dem das Vol. des Nd. zu multiplizieren ist, um den Prozentgehalt an P zu ermitteln. Ein direktes Schleudern von Si- u. graphithaltigem Roheisen, selbst bei nur 0,1 g Einwage, ist, da die Resultate zu hoch ausfallen, nicht empfehlenswert. — Für die P-Bestimmung im Roheisen hat Vf. speziell ein Verfahren ausgearbeitet, das bis ins kleinste Detail mitgeteilt wird. — Bei dieser Gelegenheit beschreibt Vf. eine neue *Spritzflasche* (Fig. 59), deren Einrichtung ohne weiteres verständlich ist u. eine *Druckflasche* (Fig. 60), deren Ventil in Fig. 61 in vergröfsertem Mafsstabe abgebildet ist. *a* ist ein kurzes, an einer Seite zugeschmolzenes Glasröhrchen von 5 mm innerem u. 7 mm äufserem Durchmesser, welches seitlich eine 3 bis 4 mm weite Öffnung *b* besitzt. Dies Glasröhrchen schiebt man in den Schlauch *c* ein. Wird letzterer nun mit Daumen u. Zeigefinger an geeigneter Stelle gedrückt

u. etwas seitwärts gezogen, so kann das Druckwasser ausfließen, wie Fig. 62 zeigt. Läßt man *c* los, so ist der Verschluß wieder hergestellt. *d* ist ein aus Messing- oder Zn-Blech gefertigtes Verbindungsstück, das der Ausflußspitze einen festen Halt

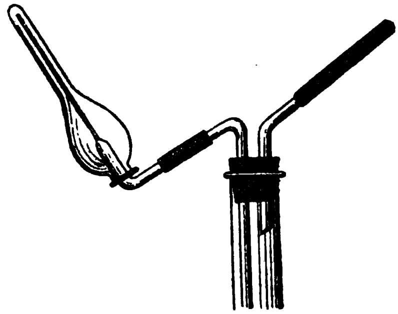


Fig. 59.

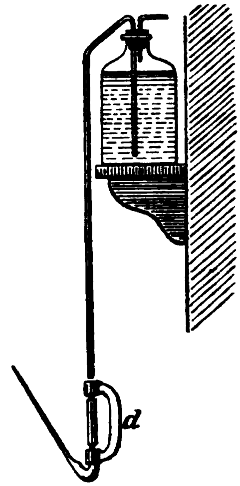


Fig. 60.

gewährt. — Zum Verdampfen des bei der gewichtsanalytischen P-Bestimmung in NH_3. gel. Molybdänniederschlages benutzt Vf. den in Fig. — abgebildeten Apparat.

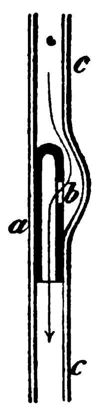


Fig. 61.

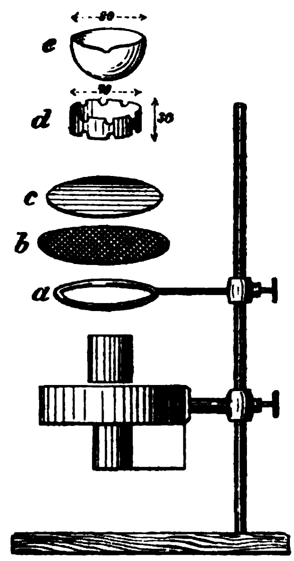


Fig. 62.

Auf dem Glühringe *a* der Berzeliuslampe liegt eine Scheibe *b* aus Messinggewebe (vier Löcher pro 1 cm Länge) darauf eine Scheibe *c* aus Asbestpapier. Auf dieser Unterlage ruht ein Weißblechring *d*, auf welchen eine 20—24 g schwere, die Leg.

des Molybdänniederschlages enthaltende Glasschale zu ruhen kommt. Man erhitzt so lange, bis keine NH_4NO_3-Dämpfe mehr entweichen (ca. 200°), läßt erkalten u. wägt. — Für die Schleuderbestimmungen benutzt Vf. die von K. BORMANN angegebenen Schleudergefäße, deren kalibrierter Teil, 0,2 ccm, in 40 Grade geteilt ist. An einer Anzahl instruktiver Beispiele zeigt Vf., daß zu kurzes Schleudern zu hohe Resultate liefert. Die Zus. u. Darst. der benutzten Reagenzien, saure NH_4NO_3-Lsg., $KMnO_4$-Lsg., ammoniak. NH_4NO_3-Lsg., K-Oxalat, Molybdänlsg. u. NH_4NO_3-haltiges Waschwasser, werden genau angegeben. (ChZ. **15**. 410—12.) HEFELMANN.

A. Rossel, *Glasebullioskop zur Bestimmung von Alkohol im Wein, Likör etc. ohne Destillation.* Der Apparat (Fig. 63) besteht aus drei Hauptteilen. Ein cylindrisches Glas *A* von ca. 50 ccm Inhalt, durch eine mittels gebogenen Glasstabes *b* an der Wand des Gefäßes angeschmolzene Glasscheibe *a* 2 cm über dem Boden beinahe geschlossen, dient als Kochgefäß. Die Glasscheibe läßt beim Sd. die Dampfblasen nie durch den engen Raum (3 mm) zwischen Scheibe u. Wand zu der übrigen Fl. gelangen. Eine angeschmolzene Röhre *c* gestattet dem Dampf, in die Röhre eines kleinen senkrechten Kühlers von gleichem Durchmesser zu gelangen, so daß die abgekühlte Fl. sofort wieder zurückfließt, und zwar so, daß das Gemisch bei konstanter Temperatur sd. — Im Hals des Kochgefäßes befindet sich, mit einem Kautschukpfropf befestigt, ein Alkohol-Thermometer mit beweglicher Porzellanskala (die wesentliche Neuerung) *B*, welche, statt in Temperatur, in Alkoholgrade (Vol.-% A.) eingeteilt ist. Null zeigt den K. des W. an. — Man füllt zuerst *A* mit W. bis *f* u. nach Aufsetzen des Alkoholthermometers erhitzt man mittels kleiner Flamme, ohne den Kühler mit Wasser zu füllen, zum Sieden. Mittels der kleinen Schraube der Thermometerskala wird der O-Punkt genau auf die Höhe der Hg-Säule gebracht, wodurch man sich alle Korrektionen erspart. Hierauf wird nach Beseitigung des W. das Kochgefäß mit der alkohol. Fl. in gleicher Weise gefüllt, das Thermometer wieder aufgesetzt, der Kühler mit W. gefüllt u. die Fl. zum Sd. erhitzt. Man liest den Stand des Hg auf der Skala ab, wenn Konstanz eingetreten ist. — Das Kochgefäß kann unter der Bedingung, daß man die Röhre für den Abdampf nach unten biegt, für schwer sd. Fll. verwendet werden, indem diese ohne Stoßen destillieren. Bevor man die kalte alkoh. Fl. in das Kochgefäß gießt, nach dem Ausgießen des h. W. muß man einige Minuten warten, um ein Springen der Glasscheibe zu verhüten. — Neu sind bei dem Apparate die Form der Thermometerskala und das Kochgefäß mit Glasscheibe. Die Resultate sollen exakte sein. (SchwW. **29**. 95—97.) HEFELMANN.

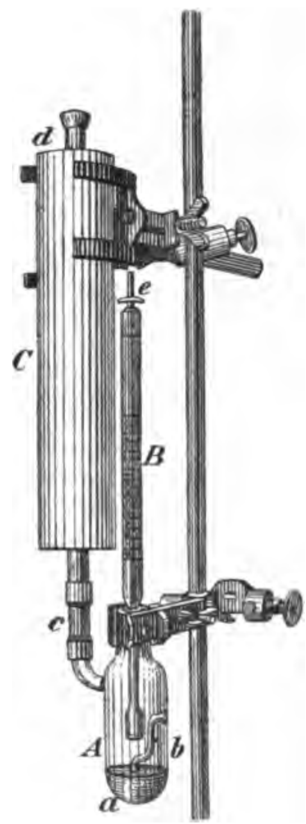


Fig. 63.

Marco T. Lecco, *Zur Kenntnis der Quecksilbernachweisung bei toxikologischen*

Untersuchungen. Quecksilber löst sich in Salzsäure auch bei Zusatz von $KClO_3$ nur sehr schwierig, was bei toxikologischen Unterss. zu berücksichtigen ist. (B. **24.** 928 bis 29. 13/4. [23/3.] Belgrad. Serb. Staatslabor.) WAGNER.

Günzburg, *Über Phlorogluciuvanillin und verwandte Reagenzien.* Phloroglucinvanillin, Indolvanillin, Resorcinvanillin und das BOAS'sche Reagens geben mit Lsgg. anorganischer u. organischer Salze öfters Rotfärbungen, welche der bekannten Salzsäurerk. so ähnlich sind, daſs eine Verwechselung nicht ganz auszuschlieſsen ist. Man kann in dieser Beziehung zweckmäſsig drei Gruppen von Salzen unterscheiden: 1. anorg. Salze (excl. $CaCl_2$), 2. org. Salze und 3. $CaCl_2$. Bei allen drei Gruppen treten Rotfärbungen mit den obigen Reagenzien auf, besonders ist dies aber beim $CaCl_2$ der Fall. Wahrscheinlich wird hier beim Abdampfen aus dem $CaCl_2$ in wss. Lsg. HCl frei, besonders beim Vorhandensein org. Säuren. Trotzdem bleibt doch das Phloroglucinvanillin für den klinischen Gebrauch das beste Reagens auf freie HCl, solange es nicht ein absolut fehlerloses giebt. (Ckl. 1890. Nr. 50; Cm. **29.** 239. 28/3.) PROSKAUER.

C. Welleman, *Die Elaïdinreaktion bei der Untersuchung der fetten Öle.* Eine Probe Erdnuſsöl, welche nach ihren sonstigen Rkk. als rein betrachtet werden muſste, wurde zur weiteren Bestätigung der Elaïdinrk. unterworfen. Als zu diesem Zwecke 10 g Öl mit 5 g Salpetersäure, D. 1,37, bei 19° u. 1 g Quecksilber 3 Minuten lang heftig durchgeschüttelt wurde, dann 20 Minuten der Ruhe überlassen und zuletzt nochmals heftig geschüttelt wurde, wurde das Öl, von diesem letzten Zeitpunkte an gerechnet, erst nach 1 Stunde 36 Minuten fest, während es nach der Angabe BENEDICT's schon nach 1 Stunde 20 Minuten hätte erstarren sollen. Als der Vers. am folgenden Tage wiederholt wurde, fand Vf. dagegen genau die Erstarrungszeit von 1 Stde. 20 Min. Die Mutmaſsung, daſs es sich bei dieser Differenz von 16 Min. um eine Wirkung von Temperaturdifferenzen u. Änderung in der Art des Schüttelns handeln möchte, wurde durch weitere Verss. mit Erdnuſsöl u. mit Olivenöl bestätigt. Aus denselben geht deutlich die beschleunigende Wirk. einer Temperaturerniedrigung hervor. Weiter ersieht man, daſs, wenn man derart schüttelt, daſs die Trennungsfläche zwischen Säure und Öl anfangs nicht zerstört wird, dies einen verzögernden Einfluſs ausübt. (LVSt. **38.** 447—51. 10/4.) SACHSSE.

Felix Goldmann, *Zur Prüfung des Phenacetins.* Die von L. REUTER (**91.** I. 812) angegebene J-Rk. führt Vf. mit Phenacetinlösung u. in der Wärme aus, wodurch geringste Mengen p-Phenetidins erkennbar sein sollen. 0,5 g Phenacetin l. man in der Wärme in 2 ccm A. und setzt 5 ccm einer Jodjodkaliumlsg. von je 1 g auf 20 l W. zu. Das erstarrte Gemisch kocht man, bis Lsg. eingetreten ist. Bei Ggw. von Spuren p-Phenetidin wird die Fl. rosenrot, besonders nach Ausscheidung des Phenacetins. Die REUTER'schen Angaben, betr. der physiologischen Wirkung des p-Phenetidins, bestätigt Vf. Bei kräftigen Hunden bewirkten 0,1 g pro Kilogramm Körpergewicht Abmattung, Erbrechen, Erhöhung der Pulsfrequenz, cyanotische Verfärbung der Schleimhäute, Nierenreizung, u. im Harne fand sich sehr viel Albumin, Phenetidin u. p-Amidophenol. Kleine Mengen p-Phenetidin traten neben p-Amidophenol auch bei Eingabe reinen Phenacetins im Harne der Versuchstiere auf. (PZtg. **36.** 208.) HEFELMANN.

A. W. Gerrard, *Die Quecksilberprobe auf mydriatische Basen.* Der Einwand, der von SQUIRE gegen des Vfs. Gruppenreagens auf Atropin, Hyoscyamin, Daturin und Homatropin erhoben worden ist, daſs nämlich Hyoscyamin mit Sublimatlsg. keinen roten Nd. von HgO gebe, ist, wie der Vf. bei nochmaliger Prüfung fand, nicht stichhaltig. Auf Zufügung von alkoh. Sublimatlsg. zu Hyoscyamin wird dasselbe erst hellgelb, dann dunkler, u. schlieſslich tritt beim Erhitzen ein deutlich roter Nd. auf. — Hyoscin scheidet kein rotes Quecksilberoxyd ab u. kann dadurch von den oben angegebenen Basen unterschieden werden. (PTr. [3.] **1084.** 898.) BODL.

Rudolf Benedikt u. **Karl Mangold**, *Zur v. Hübl'schen Methode der Wachsprüfung.* Eingangs ihrer Arbeit machen Vff. sehr zutreffend darauf aufmerksam, dafs sich manche Wachssorten mit alkoh. KOH-Lsg. nur sehr schwer verseifen lassen u. dafs $^1/_2$ stünd. Sd. am Rückflufskühler sehr selten genügt, namentlich bei ceresinhaltigen Wachssorten. Unter Beibehaltung des HÜBL'schen Prinzips schlagen Vff. daher folgende Modifikation der Methode vor. Man bestimmt zunächst bei einer Menge von 7—10 g die *Säurezahl* nach von HÜBL durch Titration mit wss. $^1/_2$ Normal-KOH-Lsg. Statt der Verseifungszahl HÜBL's wird darauf die „*Gesamtsäurezahl*" ermittelt, d. h. diejenige Menge KOH in $^1/_{10}$%, welche 1 g jener Mischung aus Fettsäuren u. Fettalkoholen zur Neutralisation bedarf, die man erhält, wenn man das Wachs verseift u. die Seife durch Sd. mit verd. HCl zersetzt. Diese Mischung nennen Vff. „aufgeschlossenes Wachs". Man l. zu diesem Zwecke 20 g KOH mit 15 ccm W. in einer Porzellanschale von 350—500 ccm Inhalt, erhitzt bis zum Sd. u. fügt 20 g Wachs, welche man vorher geschmolzen hat, unter Umrühren hinzu u. erhitzt 10 Minuten weiter. Darauf verd. man mit 200 ccm W. u. säuert mit 40 ccm, vorher mit W. etwas verd. HCl an, kocht, bis die Wachsschicht völlig klar ist, läfst erkalten, reinigt den Wachskuchen durch dreimaliges Auskochen mit W., dem man das erste Mal etwas HCl zusetzt. Zuletzt wird der Kuchen abgehoben, mit Filtrierpapier abgewischt, im Trockenkasten geschmolzen und filtriert. Das filtrierte Fett giefst man auf ein Uhrglas aus u. übergiefst nach dem Erkalten 6—8 g mit säurefreiem A., erhitzt auf dem Wasserbade u. titriert unter Zusatz von Phenolphtaleïn.

Bezeichnet man mit s die Säurezahl, mit S die Gesamtsäurezahl u. mit a die Ätherzahl, so ist $a + s$ die Verseifungszahl nach von HÜBL u. ferner:

$$a = \frac{56\,100\,(S - s)}{56\,100 - 18\,S}; \qquad S = \frac{56\,100\,(a + s)}{56\,100 + 18\,a}.$$

Für die mittlere Säurezahl, $s = 20$, haben die Verseifungszahlen, $a + s$, u. die Gesamtsäurezahlen, S, folgende zusammengehörige Werte:

a	$a + s$	S	S	a	$a + s$
69	89	87,07	87	68,91	88,91
70	90	88,02	88	69,96	89,96
71	91	88,97	89	71,02	91,82
72	92	89,92	90	72,08	92,08
73	93	90,87	91	73,14	93,14
74	94	91,82	92	74,19	94,19
75	95	92,77	93	75,25	95,25
76	96	93,72	94	76,30	96,30
77	97	94,67	95	77,36	97,36
78	98	95,61	96	78,41	98.41

Die Gesamtsäurezahlen sind stets etwas niedriger als die Verseifungszahlen. Bezüglich der HÜBL'schen Verhältniszahl bemerken Vff., dafs dieselbe nicht konstant 3,75 ist, da bei reinem gelben Bienenwachs s bis zu 18 und $a + s$ bis 90 herabgehen kann.

Bestimmung von Ceresin und Paraffin in Wachs. Den Wachsgehalt, W, berechnet man ungefähr nach der Formel: $W = \frac{100\,S}{92{,}8}$, wobei 92,8 die mittlere Gesamtsäurezahl reinen Wachses darstellt. Da bei der Verseifung Wachs 2,33% W. aufnimmt, so ist genauer:

$$W = \frac{100\,w\,S}{92{,}75 - S(1 - w)} = \frac{97{,}72\,S}{92{,}75 - 0{,}0228\,S},$$

wobei $w = 100 : 102,33 = 0,9772$. Weniger als 6% Ceresin lassen sich nach dieser Methode nicht nachweisen, wohl aber nach BUISINE's Verfahren (**90**. II. 220).

Zusätze von *Stearinsäure oder Harz* erkennt man an der erhöhten Säurezahl, die Menge derselben berechnet sich nach der bekannten Formel: $K = \frac{100\,(s - 20)}{\sigma - 20}$, wobei σ die mittlere Säurezahl des Zusatzes (bei technischer Stearinsäure $\sigma = 200$), und s die Säurezahl der Probe ist.

Den *Fettgehalt* berechnet man nach der Formel:

$$W = \frac{100\,(S - Sw)}{Sf - Sw} \quad \text{oder genauer} \quad W = \frac{100\,(Sf - S)\,a}{(Sf - S)a + (S - Sw)b},$$

wobei S die ermittelte Gesamtsäurezahl. Sw diejenige reinen Wachses, Sf die Gesamtsäurezahl des Fettes ist, wenn a Tle. Wachs 1 g aufgeschlossenes Wachs u. b Teile Fett 1 g unl. Fettsäuren liefern. Bei Ggw. von Rindstalg ist z. B. $W = \frac{97,72\,(205 - S)}{103,2 + 0,073\,S}$. (ChZ. **15**. 474—75.) HEFELMANN.

Rudolf Benedikt u. **Max Bamberger**, *Über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf schwefelhaltige Substanzen.* Die Ggw. von S in den nach dem ZEISEL'schen Verfahren der Methoxylbestimmung untersuchten Körpern stört durch Reduktion der Schwefelverbb. zu H_2S u. S unter Bild. von Jod die Rk., weil dabei mit dem Jodsilber auch Schwefelsilber niederfällt, u. weil, auch wenn der H_2S ausgeschlossen wird, die als Silberverb. gefällte Jodmenge hinter der theoretisch geforderten zurückbleibt. Eine Reihe von Substanzen wurde im BENEDIKT-GRÜSSNER'schen Apparate mit HJ behandelt u. der H_2S in einer mit rotem Phosphor versetzten Jodkadmiumlsg. zurückgehalten. Methylschwefelsaures Kali gab dabei nur 76,2 bis 93,7% der theoretischen Menge AgJ; der Verlust an Methyl rührte von Merkaptanbildung her. Merkaptan selbst wird durch HJ, D. 1,70, nicht angegriffen. H_2SO_4 u. deren Salze werden durch HJ unter Entwickelung von H_2S u. Abscheidung von S fast vollkommen reduziert. Zusatz von Kaliumsulfat zu einer S-freien, methoxylhaltigen Substanz — Nitroeugenol, $C_{10}H_{11}NO_4$ — verringerte die Ausbeute an Jodsilber erheblich. Aus p-phenolsulfosaurem Kali entsteht beim Erhitzen mit HJ H_2S, S u. *Phenol.* (MCh. **12**. 1—4. [15/1.*].) BODLÄNDER.

Technische Chemie.

A. Ledebur, *Neuere Untersuchungen über den Kohlenstoffgehalt des Eisens.* Früher hatte Vf. schon mehrmals darauf hingewiesen, daß es zur Erklärung des physikalischen Verhaltens des Eisens nicht genüge, wie bisher, den sogenannten gebundenen C neben etwa anwesendem Graphit, bez. Temperkohle, zu bestimmen. Der gebundene C besteht aus zwei ganz verschiedenen Formen, *Härtungskohle* u. *Carbidkohle*, welche das Verhalten des Eisens nach verschiedener Richtung hin beeinflussen. — Carbid besteht nach MÜLLER (**88**. 822) und ABELS (St. **86**. 373) aus ca. 7,2% C. u. 92,8% Fe u. bildet silberglänzende, sehr spröde u. ziemlich harte Körner; es bildet sich nach OSMOND (St. **88**. 812) beim allmählichen Abkühlen weißglühenden Eisens bei 660—700° unter Wärmeentwickelung u. zerfällt beim Wiedererhitzen unter Wärmebindung, indem der C als Härtungskohle sich in der Hauptmasse des Eisens wieder löst. Graues Roheisen enthält außer Carbid- u. Härtungskohle noch Graphit, der in der Hauptmasse getrennt vom Carbid in dünnen Blättern abgelagert ist. — Unmittelbar wirkt auf das Eisen nur die Härtungskohle, während das Carbid nur lokale Einwirkungen äußert; je höher der Gehalt an Carbid ist, um so niedriger ist derjenige an Härtungskohle bei gleichem Gesamt-C. Der Gehalt an

Härtungskohle steigt bei plötzlicher Abkühlung, z. B. beim Ablöschen des Stahles. — Vf. hat eine Reihe von Bestimmungen der verschiedenen C-Formen in einer Anzahl Eisenmaterialien ausgeführt. — Die Bestimmung des Gesamt-C (I) geschah nach der Kupferammoniumchloridmethode, die Abscheidung des Carbids und des Graphits (bez. Temperkohle) (II) nach MÜLLER's Verfahren (l. c.), die Verbrennung mittels CrO_3 und H_2SO_4; die Abscheidung des Graphits (III) durch Sieden des Eisens mit HCl u. die Verbrennung mit CrO_3 u. H_2SO_4. Die Differenz I u. II ergab die Härtungskohle u. diejenige II u. III die Carbidkohle. — Die Resultate waren kurz folgende:

1. *Formgufsstahl*, roh u. geglüht. Beim Glühen nimmt die Härtungskohle ab, die Carbidkohle zu. Der Erfolg des Glühens beruht weniger auf chem. Rkk., als auf Beseitigung der beim Giefsen entstandenen Spannung u. der stattfindenden Gefügeänderung. — 2. *Werkzeugstahl*, naturhart, gehärtet und blau angelassen. Selbst der gehärtete Stahl enthält noch Carbidkohle. — 3. *Weiches Thomaseisen.* Nach dem Ablöschen aus Kirschrotglut u. nach dem Ablöschen aus Hellrotglut zeigte sich derselbe Gehalt an Härtungs-, Carbid- und Gesamt-C. Die Sprödigkeit nach dem Ablöschen aus Hellrotglut ist daher lediglich Spannungen zuzuschreiben. — 4. *Weifses Roheisen, Spiegeleisen u. Eisenmangan.* Mit dem Gehalte des Eisens an Mn steigt der Gehalt an Härtungskohle, während Si im umgekehrten Sinne zu wirken scheint. Neben Härtungskohle ist Carbid noch reichlich vorhanden (Carbid zur Hauptmasse wie 2 : 3). Ein Teil des Carbideisens ist durch Fe vertreten. — 5. *Graues Roheisen.* Das tiefgraue Koksroheisen enthält keine Härtungskohle, jedoch reichlich Graphitblätter. Graues und halbiertes Holzkohlenroheisen zeigten gleichen Gehalt, grelles Roheisen höheren Gehalt an Härtungskohle. — 6. *Hartgufs.* Etwa 75% des Gesamt-C sind als Carbidkohle zugegen; der Carbidgehalt beträgt ca. $^1/_3$ des Metallgewichtes; der zurückgebliebene Gehalt an Härtungskohle ist gröfser als bei gehärtetem Werkzeugstahl. Das Verhältnis der C-Formen ist ein ganz ähnliches wie im gewöhnlichen Weifseisen. Die Zapfen der Hartgufswalzen sind ebenfalls noch verhältnismäfsig reich an Härtungskohle. — Vf. fordert zur Bearbeitung einer Reihe weiterer sich an seine Verss. knüpfenden Fragen auf. (St. **11.** 294—99.) HEFELMANN.

B. Kosmann, *Die Verwendung von Ätzkalk im Hochofen und die Erzeugung von Sauerstoff aus Calciumplumbat.* Verf. bespricht die Arbeit COCHRANE's (St. **10.** 29.), aus welcher hervorgeht, dafs beim Arbeiten mit Kalk eine Ersparnis von Brennstoff erzielt wird, welche theoretisch dem 2,20-fachen Gew. des in der CO_2 des Flufsmittels enthaltenen C entspricht. Auf grund seiner Berechnungen kommt Vf. zu dem Schlusse, dafs geringe Änderungen in der Qualität des Kalksteins wie der Brennmaterialien zum Schlechteren den dabei erzielten Gewinn in engere Grenzen bringen, so dafs letzterer zu geringfügig wird, als dafs er die erhöhten Kosten einer Arbeitsteilung u. Betriebserweiterung zu deken vermöchte. Wesentlich günstiger beurteilt Vf. jedoch die Herstellung gebrannten Zuschlagskalkes im Hinblicke auf die Entdeckung des Calciumplumbates durch GEORG KASSNER (**89.** II. 998; **90.** I. 225. 577. 794. 842; II. 539. 933; **91.** I. 476), welche für die Verwendung der CO_2 neue Wege darbietet, da letztere wiederum zur Erzeugung von O zu verwerten ist. (St. **11.** 311—12.) HEFELMANN.

L. Lindet, *Ursprung der in den Schlempen der Branntweine enthaltenen höheren Alkohole.* In einer früheren Arbeit (**91.** I. 545) hat Vf. die Ansicht ausgesprochen, dafs die höheren Alkohole gröfstenteils Prodd. einer sekundären Gärung sind, welche erst am Ende eintritt, weil sie anfangs durch die normale alkoh. Gärung unterdrückt wird. Werden thatsächlich die Organismen jener sekundären Gärung durch die Hefe an ihrer Entwickelung gehindert, so mufs dies um so mehr der Fall sein, je gröfser die zur Gärung angewandte Hefemenge ist. Man mufs also bei gröfseren Hefemengen eine an höheren Alkoholen ärmere Schlempe erhalten, als bei geringeren

Hefemengen. Der Vers. rechtfertigte diese Mutmafsung. Es wurde zur Gärung angesetzt: erstlich (I) reiner Zucker (Saccharose) a. mit 80%, b. mit 20% Hefe als Prefshefe, zweitens (II) ein als Maltose bezeichnetes Handelsprod., welches aus Mais durch Gerstenmalz gewonnen wird, a. mit 35%, b. mit 2% seines Gewichtes Prefshefe. Dabei wurde gewonnen an höheren Alkoholen pro Liter reinen A.:

	I	II
a. mit viel Hefe	1,47 ccm	3,96 ccm
b. mit wenig Hefe . . .	2,30 ccm	5,29 ccm

Giebt man der Gärung eine spezielle Lebhaftigkeit, so mufs man eine an höheren Alkoholen viel ärmere Fl. erhalten, als wenn man die Gärung sich selbst überläfst. Diese Aktivität liefs sich durch Zusatz einer gewissen Menge von sterilisiertem Malze hervorrufen, welches nach Delbrück eine lebhaftere Gärung bewirkt u. die Bildung von mehr A. bewirkt als in klaren Mosten. Die Verss. ergaben mit Malz 4,70 ccm, ohne dasselbe 5,29 ccm höhere Alkohole pro Liter. Die Temperatur der Gärung ist ebenfalls von Einflufs auf die Ausbeute an höheren Alkoholen. In dem Mafse, wie die Temperatur niedriger wird, wie die Ausbeuten an A. im ganzen sich vermehren, in dem Mafse also, wie die Gärung reiner verläuft, sieht man die höheren Alkohole sich vermindern. Bei einer Gärtemperatur von 25—27° wurden 5,9 ccm, von 18—21° 5,4 ccm, von 8—10° 5,2 ccm höhere Alkohole pro Liter A. gefunden. Die höheren Alkohole sind also nicht normale Prodd. der Gärung, sondern Prodd. einer Nebengärung durch mikr. Organismen, deren Natur noch bestimmt werden mufs. (Cr. **112.** 663—66. [31/3.*].) Sachsse.

G. Heinzelmann, *Versuche mit neutralem schwefligsauren Natrium und doppeltschwefligsaurem Kalke zur Vergärung von Maischen.* Nachdem Vf. durch Laboratoriumsversuche festgestellt hatte (**90.** II. 726), dafs die SO_2 als Antiseptikum gegen Säurebildung in gärenden Maischen mit Erfolg verwendet werden kann, wurden die ersten Versuche aus der Praxis mit Anwendung von neutralem Na-Sulfit von Brauer veröffentlicht. Derselbe will dabei beobachtet haben, dafs SO_2 bei abnehmender Hauptgärung entwichen, ferner, dafs ein unerträglicher Geruch danach im Gär- und Hefenraume aufgetreten, u. dafs schliefslich die Gärbottichkühlschlangen davon angegriffen seien. Diese Beobachtungen hat Vf. jedoch nicht machen können. Bei jedem Bottiche ist bei Anwendung des Na-Salzes vielmehr der Geruch nach H_2S aufgetreten, so dafs anzunehmen ist, dafs Brauer SO_2 u. H_2S miteinander verwechselt hat. Auch liefs sich in keiner Brennerei beobachten, dafs die Gärbottichkühlschlangen durch neutrales Na-Sulfit angegriffen wurden. Der Geruch nach H_2S tritt übrigens mit reiner Prefshefe zu derselben Zeit der Gärung u. mit derselben Intensität auf, so dafs derselbe nicht auf einer Verunreinigung mit reduzierend wirkenden Pilzen beruht.

Aus einer Zusammenstellung der Parallelversuche ohne u. mit Na-Sulfit aus vier Brennereien, welche Vf. macht, ergiebt sich mit dem Zusatze überall eine Herabsetzung der Säure u. in fast allen Fällen eine etwas bessere Vergärung u. dem entsprechend mehr Ausbeute. Das Na-Sulfit würde indes trotz seiner Billigkeit (50 kg = 25 M) bei täglicher Verwendung für die Brennerei eine ziemlich hohe Ausgabe verursachen, u. Vf. hat aus diesem Grunde zugleich Versuche mit dem viel billigeren doppeltschwefligsauren Kalke anstellen lassen. Da dieses Salz keine ganz konstante Zusammensetzung hat, so mufs man die genaue Menge des Zusatzes selbst ermitteln, indem man bei einzelnen Bottichen etwas mehr, bei anderen etwas weniger anwendet u. nun beobachtet, welche Maischen die beste Gärung u. Vergärung zeigen. Von 22° Bllg. starkem Kalke kann man auf 1000 l Maische etwa $^1/_2$ l zusetzen. Der doppeltschwefligsaure Kalk liefert einen A., der einen angenehmeren Geruch besitzt, als er sonst dem Rohspiritus eigen ist, u. der nach Unterss. des Vfs. SO_2 nicht

enthält. Der Geruch nach H_2S tritt bei dieser Gärung nicht auf, sondern die Maischen verbreiten einen recht angenehmen, fruchtätherartigen Duft. Der Zusatz des doppeltschwefligsauren Kalkes zur Maische erfolgt nach Abnahme der Maische zur Hefe u. nach beendeter Verzuckerung der Maische während des Kühlens.

Auch hier läßt Vf. eine tabellarische Zusammenstellung der Verss. ohne und mit doppeltschwefligsaurem Kalk aus drei Brennereien folgen, die im allgemeinen dieselben Resultate ergeben haben wie mit Na-Sulfit. Da der schwefligsaure Kalk so billig ist, u. der Zusatz pro Bottich kaum 10 Pf. kostet, so empfiehlt Vf., den Kalk in jeder Brennerei zur Anwendung zu bringen, namentlich aber in solchen, die schlechtes, fauliges Material verarbeiten. Die Unkosten werden durch mehr erzielten Spiritus immer gedeckt. (ZSp. **14.** 95—96. 1/4.) SACHSSE.

G. Heinzelmann, *Zur Wirkung des schwefligsauren Kalkes.* Bei der Revision einer Brennerei, wo seit ca. 3 Monaten mit doppeltschwefligsaurem Kalke gearbeitet wird, beobachtete Vf., dafs die Pilzvegetationen an den Wänden des Gärraumes verschwunden waren, dafs die nicht im Gebrauche gewesenen Bottiche so sauber aussahen, als wenn sie frisch gereinigt waren, u. dafs sogar auf der neben dem Gärraume gelegenen Malztenne ein ca. 3 Wochen altes Malz sich schimmelfrei erhalten hatte. Vorkehrungen gegen alle diese Umstände waren früher nötig gewesen, haben aber seit Anwendung des doppeltschwefligsauren Kalkes noch nicht einmal ausgeführt werden müssen. Es zeigt also der saure schwefligsaure Kalk dieselbe Wirkung, welche für die Flufssäure beschrieben worden ist. Der Verwalter der betreffenden Brennerei verwendet seit einigen Wochen mit den besten Erfolgen zur Bereitung der Hefen SO_2 enthaltende Maische. Derselbe erzielt allerdings einen bedeutend geringeren Säuregehalt u. arbeitet jetzt mit 1,2—1,5° Säure in dem Hefengute u. mit 1,7—2,0° in der reifen Hefe. Mit so wenig Säure enthaltenden Hefen werden Maischen von 24—26° B. auf 1,2—1,5° B. vergoren, ein Beweis, dafs es nicht auf die Menge der Säure des Hefegutes, sondern nur auf die Qualität desselben ankommt. Zum Schlusse der Arbeit macht noch ein anderer Praktiker (unter der Chiffre G. T. in Ch.) einige günstige Mitteilungen über die Anwendung des schwefligsauren Kalkes. (ZSp. **14.** 96. 1/4.) SACHSSE.

Paul Juillard, *Türkischrotöl.* Seinen früheren Angaben über diese Substanz (**90.** I. 689) läßt Vf. nunmehr die folgenden Mitteilungen folgen. Das Öl besteht aus zwei Substanzen, die eine unl. in W., l. in Bzl., Ligroin u. Ä., schwefelfrei und zusammengesetzt aus einem Gemenge von Mono-, Di-, Triricinolsäure etc., die andere l. in W., bestehend aus Mono-, Di- u. Triricinolsulfosäure. Diese Säuren haben die folgenden Eigenschaften: Die *Diricinolsäure* z. B., als Repräsentant der ersten Gruppe gewählt, $CO_2H.C_{17}H_{32}—CO_2—C_{17}H_{32}.OH$, spaltet sich in zwei Moleküle Monoricinolsäure, wenn man sie mit alkoh. Kali behandelt. Bei Ggw. von sd. Alkalicarbonaten ist sie beständig. Mit A. u. HCl behandelt, entsteht Äthylmonoricinolat, $OH.C_{17}H_{32}.CO_2.C_2H_5$. Unter dem Einflusse von Entwässerungsmitteln kondensiert sie sich zu Tetraricinolsäure, $OH.R.CO_2.R.CO_2.R.CO_2H$, worin $R = C_{17}H_{32}$.

Die Rkk. der zweiten Säuregruppe, als deren Repräsentant die *Diricinolsulfosäure*, $CO_2H.C_{17}H_{32}—CO_2—C_{17}H_{32}—O—SO_2.OH$, gewählt wird, sind folgende. Kaustisches Kali verwandelt in Monoricinolsäure u. Monoricinolsulfosäure:

$$CO_2H.C_{17}H_{32}—CO_2—C_{17}H_{32}—O—SO_2.OH + H_2O =$$
$$OH.C_{17}H_{32}.CO_2H + SO_2OH—O—C_{17}H_{32}.CO_2H.$$

Verd. sd. Säuren verwandeln in Schwefelsäure u. Diricinolsäure, u. W. unter Druck in Schwefelsäure u. Monoricinolsäure.

Die im Vorstehenden erwähnten Säuren wurden durch Einw. von Schwefelsäure auf Ricinolsäure dargestellt. Man l. nach einigen Tagen das Prod. dieser Einwirkung

in W. u. salzt die Säuren aus. Die weitere Trennung der beiden Gruppen geschieht dann durch Bzl. u. Ligroin, welches die fetten Säuren l. u. die Sulfosäuren zurückläſst. Von den Ricinolsäuren scheinen Mono- bis Pentaricinolsäuren zu bestehen. Die Monoricinolsäure wurde in Acetyl-, Butyryl- u. Oleoricinolsäure übergeführt, z. B. durch Einw. von HCl auf ein Gemenge von Äthylricinolat mit einem groſsen Überschusse von Buttersäure; die Prodd. enthalten indes, soweit HCl zu ihrer Herstellung nötig war, immer etwas Chlor.

Läſst man Schwefelsäure statt auf Ricinolsäure auf Ricinusöl einwirken, so entstehen ebenfalls die Mono- u. Polyricinolsäuren u. Glyceride der Sulforicinolsäuren, z. B. $OH—C_{17}H_{32}.CO_2—C_3H_5.OH—CO_2.C_{17}H_{32}.O—SO_2—OH$, welche sich durch Kali in der Kälte oder durch sd. Alkalicarbonate in Ricinolsäure, Glycerin u. Ricinolsulfosäure verseifen lassen. Auch noch komplizierter zus. Glyceride scheinen zu bestehen. (AGen. **25.** 275—94. 15/3. [31/1.] Genf.) SACHSSE.

Léo Vignon, *Bildung farbiger Lacke.* Nach dem Vf. besteht zwischen der Säurefunktion des Metalloxydes, welches als Beize dient, u. der Menge des fixierten Farbstoffes eine Beziehung. Diesen Satz hat Vf. an dem Zinnoxydhydrat, SnO_3H_2, u. den daraus hervorgehenden polymeren Verbb. (vergl. **89.** II. 68) nachgewiesen. Während das Oxyd SnO_3H_2 eine entschiedene Säurefunktion hat, ist diese bei der Metazinnsäure, $Sn_2O_5H_2.H_2O$, sehr schwach geworden, u. dementsprechend fixiert die Zinnsäure SnO_3H_2 viel von einem Farbstoffe mit basischer Funktion (Safranin), die Metazinnsäure nur sehr wenig. (Cr. **112.** 580—83. [16/3.*].) SACHSSE.

Ein photographischer Entwickler, *Krystallos.* Dieser von Paris aus in den Handel gebrachte Entwickler, der sich gut bewährt, sehr haltbar ist u. sehr schöne u. brillante Negative giebt, ist nicht neu, sondern nur eine geschickte Kombination aus 9 g Hydrochinon, 30 g Natriumsulfit, 5 g gelbem Blutlaugensalz, 20 g Ätznatron 200 g W. (PhotC. 1891. Februar; BIGw. **23.** 155.) ARENDT.

F. Hurter u. **V. C. Driffield,** *Beziehungen zwischen photographischen Negativen und ihren Positiven.* Nachdem die Vff. in ihrer früheren Arbeit (**90.** II. 365) die Prinzipien entwickelt haben, nach welchen sich ein richtiges Negativ entwickeln läſst, wenden sie dieselben auf die Vorgänge an, durch die man aus dem Negativ ein diesem vollkommen entsprechendes Positiv erhält. Für die Dichte des Positivs P gilt die Formel:

$$P = \gamma (\log \frac{It}{i} - \alpha N),$$

worin N die Dichte des Negativs, I die Lichtintensität, t die Dauer der Exponierung, i die Trägheit, d. h. der reziproke Wert der Empfindlichkeit der Platte u. α eine Gröſse bedeutet, die von der Lichtmenge abhängig ist, die von dem Positiv durch Reflexion zurückgeworfen, durch die vordere u. hintere spiegelnde Fläche des Negativs aber wieder auf das Positiv geworfen u. zur Reduktion von Silber verwendet wird. Die Gröſse von α richtet sich auſser nach der Beschaffenheit des Negativs auch nach der Farbe des Lichtes u. der Art und Dauer der Entwickelung des Negativs. Vff. geben die Methoden an, durch die die Gröſse von α bestimmt werden kann; diese Bestimmung aber u. überhaupt alle Berechnungen können für praktische Zwecke durch Benutzung von geeigneten Diagrammen erspart werden u. die Vff. geben die Mittel an, die richtigen Bedingungen zur Darst. eines genauen Positivs aus einem Negativ oder sekundärer Negative aus einem Positiv zu finden. (JSI. **10.** 100—4. Liverpool Section. [14/1.*].) BODLÄNDER.

H. Reeb, *Eikonogen verglichen mit Hydrochinon.* Eikonogen nimmt im Gegensatz zu Pyrogallol u. Hydrochinon O nicht nur in alk. Lsg., sondern auch in neutraler u. selbst saurer Lsg. begierig auf; die wertvollste Eigenschaft desselben beruht

in seiner grofsen Empfindlichkeit gegen freien O, sowie in seiner Fähigkeit, Ag-Salze in saurer Lsg., u. die unl. Ag-Salze ohne Mitwirkung eines Alkalis, nur bei Ggw. von Na_2SO_3 zu reduzieren. Mit Eikonogen lassen sich demnach zweierlei Entwickler, nämlich alk., welche die energischeren sind, und einfache Entwickler, d. h. nur mit Na_2SO_3 darstellen. — Zur vollständigen Reduktion von 1 g $AgNO_3$ genügen 0,33 g Eikonogen, welchem beim alkal. Entwickler 0,33 g KOH, bez. 0,2353 g NaOH, bez. 0,4004 g K_2CO_3 oder 0,8411 g Na_2CO_3 zuzusetzen sind. — Bezüglich des Na_2SO_3-Zusatzes stellte Vf. fest, dafs 1. ein Eikonogenentwickler mit Ätzalkali ebensoviel Na_2SO_3 enthalten mufs, wie ein solcher mit Alkalicarbonat, u. dafs in beiden Fällen die Menge des Na_2SO_3 das Doppelte der Eikonogenmenge betragen mufs, und dafs 2. ein einfacher Eikonogenentwickler, ohne Alkali, auf 1 Tl. Eikonogen 5 Tle. Na_2SO_3 enthalten mufs. — Bei Vergleichung des Eikonogen- mit dem Hydrochinonentwickler nahm Vf. von Hydrochinon sowohl wie von Eikonogen die 1 g $AgNO_3$ reduzierenden Mengen zum Ausgangspunkte. 1. 8 Hydrochinon, 40 K_2CO_3, 40 Na_2CO_3 u. 1 l W.; 2. 33 Eikonogen, 40 K_2CO_3, 330 $Na_2S_2O_3$ u. 1 l W. Der Vergleich fiel zu Gunsten des Hydrochinons aus, da von letzterem 8 Tle. dieselben Dienste thun, wie 33 Tle. Eikonogen, ganz abgesehen von dem Mehrverbrauche an $Na_2S_2O_3$. Trotzdem Eikonogen schneller wirkt, glaubt Vf., dem Hydrochinon den Vorzug geben zu sollen, da die Energie des letzteren gesteigert werden könne. — Der Ref. des PhotA. bemerkt hierzu, dafs neueren Unterss. zufolge die grofse Energie des Eikonogens nur eine scheinbare ist; dafs es zwar im Anfange schneller wie Hydrochinon entwickele, zur Erzeugung von Dichtigkeit jedoch ebensoviel Zeit wie letzteres brauche. (Ann. photogr. 1891. 178; PhotA. **32**. 66—69.) HEFELMANN.

George Beilby, *Stickstoffgehalt von Rohpetroleum und von Paraffinölen.* Bei der Destillation von Paraffinölen aus bituminösen Schiefern bleibt die Hauptmenge des Stickstoffes im Rückstande; dadurch erklärt es sich, dafs das amerikanische oder russische Petroleum, von welchem der Verf. annimmt, dafs es durch unterirdische Destillation aus organischen Substanzen entstanden sei, einen so geringen Gehalt an Stickstoff besitzt. Der N-Gehalt folgender Substanzen wurde vom Vf. bestimmt.

	Prozente Stickstoff
Schottisches Öl aus bituminösem Schiefer	1,160
Schottischer natürlicher Ozokerit	0,296
Amerikanischer Petroleumrückstand	0,080
Bakupetroleum	0,050
Bakupetroleumrückstand	0,050
Galizischer Ozokerit	0,188
Schottischer basischer Teer	3,900
Amerikanischer Rückstandteer	0,710
Schottischer roher Koks von der Öldestillation	3,200
Amerikanischer roher Koks von der Öldestillation	0,375

(JSI. **10**. 120—21. Glasgow and Scottish Section. Edinburgh. [3/2.*].) BODLÄNDER.

Schestopal, *Das Raffinieren von Petroleum und Schmierölen und die dabei verwendeten Apparate.* Das Raffinieren der durch Dest. der Erdöle erhaltenen Prodd., Petroleum u. Schmieröl, besteht im allgemeinen in der Behandlung derselben mit H_2SO_4, NaOH u. im Waschen mit W. Zum Säuern verwendet man gewöhnlich H_2SO_4 (66° Bé.), u. zwar 2—4% bei Petroleum u. 5—10% bei Schmierölen. Am besten giebt man die Säure in mehreren Portionen zu, mischt jedesmal kräftigst durch, läfst absitzen u. zieht die Säureprodd. ab. Ein Teil der H_2SO_4 tritt dabei in chemische Verb., u. das Rk.-Prod. wird von dem Reste der Säure gel. Mit den aromatischen KW-stoffen bildet die H_2SO_4 Sulfosäuren, mit den Olefinen dagegen Additionsprodd.; zum Teil findet auch Polymerisation u. eine mit der Temperatur und

D. steigende Oxydation der Erdöl-KWstoffe statt, wie das Auftreten von SO_2 beweist. Der Verlust beim Säuern beläuft sich bei Petroleum auf 1—3%, bei Schmierölen auf 8—15%, selten auf 20%. Die Dauer der Einw. ist, je nach der D. der Öle, für Petroleum 1—1½ Stdn., für Schmieröle 1—2 Stdn. Die Einw. ist beendet, wenn eine gut abgesetzte Probe Petroleum, mit NaOH geschüttelt, bei auffallendem Lichte milchig erscheint u. höchstens einen geringen Gelbstich zeigt, bei Schmierölen, wenn die anfangs grünbraune Farbe des Destillates in Violettrot übergeht. — Das gesäuerte u. mit W. gewaschene Prod., Petroleum u. Schmieröle, behandelt man mit 1—1,5% einer NaOH-Lösung von 30—33° Bé. zur Entfernung der noch im Öle vorhandenen Reste H_2SO_4, Sulfosäuren, organ. Säuren, Phenole u. S-Verbb. Das Laugen muſs sehr schnell geschehen, da der Luftsauerstoff sonst eine Oxydation zu organ. Säuren bewirkt, deren Alkalisalze teils in den Ölen gel. bleiben, teils durch Waschwasser zers. werden, wobei die auftretenden freien Säuren in Lsg. gehen und die fertigen Prodd. trüben. Petroleum laugt man 5—10 Minuten, bis die Na-Salze sich zu Boden setzen, Schmieröle nur so lange, bis dieselben eine weingelbe Farbe erlangen u. die Flocken verschwinden, ersteres bei gewöhnlicher Temperatur, letztere bei 40—50°. Das Auswaschen geschieht bei Petroleum mit k. W., bei Schmierölen mit W. von 60—70°, bis die Öle ganz neutral sind. Salzhaltige Öle trüben sich, bilden am Dochte feste Na_2CO_3-Krusten u. weiſsen Beschlag an den Lampengläsern. — Nach dem Waschen läſst man bei Petroleum alles W. 12—36 Stdn. absitzen oder filtriert durch Sägespäne u. NaCl; eine Sonnenbleiche ist bei gut raffinierten Prodd. überflüssig. — Die raffinierten Schmieröle werden in den mit Dampf geheizten Reiniger so lange absitzen gelassen, bis sich fast alles W. abgeschieden hat. Man bringt dann das Öl in flache, doppelwandige Pfannen, Duplikatoren, wo es durch Dampf blank „ausgekocht“ wird, bis die M. nicht mehr schäumt u. filtriert eventuell noch durch Knochenkohle, Blutlaugensalzrückstände, Sägespäne etc.

Nach einer kurzen Beschreibung der Apparate bespricht Vf. die Oxydierbarkeit der KWstoffe des Erdöles. Leuchtöle absorbieren schon beim Schütteln mit O das mehrfache ihres Volums u. reagieren dann sauer; deshalb ist die Methode des Vorlaugens zu verwerfen u. die Berührung mit Luft auf die kürzeste Zeit zu beschränken. Durch längeres Einleiten von Luft in ein mit NaOH-Lsg. versetztes Erdöldestillat hat Schaal bekanntlich feste Seifen hergestellt. Bei Schmierölen zumal zieht Vf. das Laugen in Reinigern mit mechanischem Rührwerke demjenigen in den Luftmischern (Agitatoren) vor, weil die Gefahr der Oxydation mit D. u. der Temperatur steigt. — Das Trübwerden, „Brechen“ des Schmieröles, eine Folge der Oxydation, erkennt man leicht, wenn man trüb gewordenes Öl (100 ccm) mit 5 ccm NaOH-Lsg. (33° Bé.) schüttelt u. die gelbliche Lauge absetzen läſst. Zers. man eine Probe der unteren Schicht mit HCl oder H_2SO_4, so scheiden sich organ. Säuren flockig ab. Die Trübung der auf Barrels abgefüllten Öle führt Vf. auf das $CaCO_3$ des Leimes, mit welchem die Fässer innen überzogen sind, zurück; $CaCO_3$ wird durch die org. Säuren zers. (ChZ. **15**. 352—54. Pardubitz. Mineralölraffinerie.) Hefelmann.

Patente.

E. Augé, Montpellier, Frankreich. *Darstellung von eisenfreiem Aluminiumsulfat.* Um das durch Zusatz von Thonerde, z. B. Bauxit, aus Aluminiumsulfatlsg. ausgeschiedene Eisenoxyd, welches in der Fl. sehr fein verteilt ist und sich nur in schwer filtrierbarer, schleimiger Form abscheidet, schneller zur Abscheidung zu bringen, erhält die Aluminiumsulfatlsg. nach dem Fällen des Eisens noch einen Zusatz eines Kalisalzes, in der Regel Alaun oder Alaunabfall. Erfinder vermutet, daſs hierdurch die Bildung eines künstlichen Alunits verursacht wird, und in dieser Form das Eisen zur Abscheidung gelangt. (Pbl. **12**. 186. DRP. 55173. 7/2. 89.)

E. Bergmann, Hamburg. *Darstellung von Cyanverbindungen aus Ferrocyanverbindungen.* Ein Molekül einer Ferrocyanverbindung wird mit so viel Molekülen eines Silber- oder Kupfersalzes, als erforderlich sind, um sämtliches im Ferrocyan enthaltene Cyan an Silber oder Kupfer zu binden, in neutraler oder saurer wss. Lsg. erwärmt. Findet ein Cuprisalz Verwendung, so ist die Ggw. eines Reduktionsmittels, wie schweflige Säure, Sulfite, fein verteilte Metalle, Metallsulfide etc. erforderlich.

Durch Behandlung des z. B. auf vorstehend beschriebene Weise erhaltenen Cyankupfers mit einem Alkali- oder Erdalkalisulfid oder einem Ferrocyanür der Alkalien werden die entsprechenden Cyankupfersalze, z. B. aus Bariumsulfid u. Kupfercyanür des Bariumkupfercyanürs erhalten.

Durch Sulfate oder Carbonate läfst sich in letzterem das Barium durch ein anderes Metall ersetzen, u. lassen sich auf diese Weise leicht anderweitige Doppelsalze, z. B. aus Bariumkupfercyanür u. Kaliumsulfat Kaliumkupfercyanür darstellen. (Pbl. **12**. 97. DRP. 55 152. 25/12. 89.)

A. Dauber, Bochum. *Direkte Darstellung beliebiger Eisensorten im Hohofen.* Nachdem der Ofen zunächst mit Koks in Betrieb gesetzt worden ist, werden an Stelle des letzteren Kohlenwasserstoffgase oder sonstige Kohlenstoffverbindungen, resp. auch fein verteilte Kohle, einzeln oder in Mischung, mit überhitzter Luft oder überhitztem Wasserdampfe, durch besondere, vertikal übereinander angeordnete horizontale Düsenreihen in regulierbaren Verhältnissen in den Ofen eingeführt. (Pbl. **12**. 169. DRP. 55 049. 19/9. 89.)

Hörder Bergwerks- und Hüttenverein, Hörde i. W. *Abscheidung des Schwefels aus schwefelhaltigem Eisen.* Behufs Abscheidung des Schwefels aus flüssigem schwefelhaltigen Eisen wird letzteres in einem besonderen Behälter (Bessemerbirne ohne Düsen im Boden) mit heifsflüssigem Manganeisen versetzt u. dann das Eisenbad so lange sich selbst überlassen, bis das durch die eintretende Rk. entstehende Mangansulfid als Schlacke ausgestofsen ist. Durch reduzierendes Schmelzen mit Erdbasen (Kalkstein) wird aus dieser Schlacke das Manganeisen wieder gewonnen. (Pbl. **12**. 98. DRP. 54 976. 20/5. 90.)

Société Générale de Maltose, Brüssel. *Verzuckerung und Vergärung unter Anwendung von Fluorwasserstoffsäure und anderen Fluorverbindungen.* Statt der durch das Hauptpatent bezeichneten Verwendung der Fluorwasserstoffsäure bei der Bereitung von Diastase kann die genannte Säure auch direkt zur Maische oder Würze vor oder während der Gärung zugesetzt, oder es kann die Flufssäure zur Verzuckerung stärkemehlhaltiger Rohstoffe ohne Benutzung von Diastase verwendet werden. Ferner findet die genannte Säure als Konservierungsmittel für die Rückstände der Spiritusfabrikation Anwendung. Für diese, sowie auch für die im Hauptpatente erwähnten Zwecke kann die Flufssäure ersetzt werden durch die Salze dieser Säure, sowie durch Fluorborgas, Fluorborsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure u. durch die Salze dieser Säuren. (Pbl. **12**. 189. DRP. 55 920. 13/10. 89.)

Société Générale de Maltose, Brüssel. *Darstellung von Prefshefe.* Die für die Erzeugung von Prefshefe benutzte Maische, resp. Würze erhält einen Zusatz von Fluorwasserstoffsäure oder von Fluornatrium, Fluorkalium oder Fluorammonium; auch das zur Bereitung einer für die Prefshefefabrikation dienenden Maische, resp. Würze verwendete Malzgetreide wird mit den genannten Verbb. behandelt, indem man dieselben dem Weichwasser zusetzt. (Pbl. **12**. 189. DRP. 55 921. 8/3. 90. — Zus.-Pat. zu 55 920 vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co., Elberfeld. *Drucken und Färben mit Nitroso-(2-6)-dioxynaphtalin.* Das Nitroso-2-6- (oder $\beta_1\beta_3$)-Dioxynaphtalin wird wie das isomere Nitroso-1-8-dioxynaphtalin des Hauptpatentes mittels Chrom- oder Eisenbeizen auf Seide, Wolle oder Baumwolle fixiert, wodurch man braune Ausfärbungen erhält, welche sich vor denjenigen des Hauptpatentes dadurch auszeichnen, dafs sie gegen Alkalien u. Seife völlig beständig sind. Das Dioxynaphtalin (2-6) erhält man durch Schmelzen der SCHÄFFER'schen β-Naphtol-β-monosulfosäure mit Alkalien. (Pbl. **12**. 96. DRP. 55 126. 19/4. 90.)

Favre & Braun, Mülhausen, Elsafs. *Bedruckte oder gefärbte Stoffe während des Seifens zu schützen.* Man setzt dem Seifenbade Verbb. von Tannin mit Metall-

oxyden, z. B. gerbsaures Antimonoxyd oder Zinkoxyd, wie man es durch Fällen von Sumachabkochungen erhalten kann, zu. Diese in dem Seifenbade aufgeschwemmten Ndd. nehmen diejenigen Farbstoffe, welche sich von mehrfarbig bedruckten oder gefärbten Geweben beim Seifen teilweise ablösen, auf u. verhindern so, dafs die Nebenfarben verschmutzt werden. Ohne das neue Mittel färbt sich beispielsweise ein leuchtendes Alizarinrot durch gleichzeitig aufgedrucktes Methylenblau beim Seifen bordeauxfarben. (Pbl. **12.** 96. DRP. 55 127. 7/6. 90.)

K. E. Klimosch u. **F. C. Weiss**, *Färben mit Anacardiumextrakt.* Das Verfahren dient besonders zur Herstellung von Untergrundausfärbungen für die Indigofärberei, um an Indigo zu sparen. Man taucht die Gewebe eine halbe Minute in Anacardiumextrakt, prefst sie recht kräftig aus, behandelt sie dann 2—5 Min. in einem heifsen Bade von doppeltchromsaurem Kali oder Kupfer- oder Eisenvitriol oder Soda u. wäscht sie schliefslich in k. W. aus. Die erhaltene dunkle Ausfärbung ist wie die später aufgesetzte Indigofärbung vollkommen luft-, licht- u. waschecht, gegen Salzsäure u. Schwefelsäure beständig und läfst sich gleich Indigo durch Salpetersäure abziehen, wobei die Farbe in Gelb übergeht. Den Extrakt erhält man durch Ausziehen der zerkleinerten Früchte der Bäume Anacardium orientale oder occidentale mit Spiritus. (Pbl. **12.** 189. DRP. 55 247. 12/12. 89.)

R. Erhart & Co., Neuwied-Weifsenthurm, *Darstellung von Disazofarbstoffen aus Diamidobenzenylamidophenylmerkaptan.* Das aus der Patentschrift Nr. 50 486 bekannte Gemenge der Diamidoverbindungen des Benzenylamidophenylmerkaptans läfst sich disazotieren u. liefert bei der Kombination mit 2 Mol Sulfanilsäure, Salicilsäure, Naphtionsäure, β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner), β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer), Sulfanilsäureazoresorcin oder mit je einem Mol. Sulfanilsäure u. Salicylsäure, Naphtionsäure u. α-Naphtol, β-Naphtoldisulfosäure R u. α-Oxynaphtoësäure Farbstoffe, welche Baumwolle im alkalischen Bade gelb, braun u. rot anfärben. (Pbl. **12.** 56. DRP. 54 921. 13/8. 89.)

Farbenfabriken vormals F. Bayer & Co., Elberfeld. *Darstellung von Äthylphenacetin.* Ersetzt man in dem Verfahren zur Darstellung von Methylphenacetin nach dem Patente Nr. 53 753 das dort verwendete Methylhaloid bei der Einw. auf Phenacetinnatrium durch eine entsprechende Menge eines Äthylhaloids, so erhält man, unter Einhaltung der sonstigen Versuchsbedingungen, das nächst höhere Homologe des Methylphenacetins, das Äthylphenacetin. (Pbl. **12.** 76. DRP. 54 990. 5/3. 90. Zus.-Pat. zu 53 753. 25/2. 90. — C. **91.** I. 112.)

Notizen.

Campredon, *Über die Stahlproduktion im Siemens-Martinofen mit basischer oder neutraler Sohle.* (BHZ. **50.** 42—43.)

Gordon, *Über Mannesmann's Röhrenwalzverfahren.* (BHZ. **50.** 43—44.)

Howe, *Über den amerikanischen Schnellbessemerprozefs.* (BHZ. **50.** 45—46.)

A. Zdráhal, *Die k. k. Silber- und Bleihütte zu Příbram. Das Rösten. Erzrösten. Das Schmelzen. Das Saigern. Das Pattinsonieren. Das Raffinieren und Umschmelzen. Das Abtreiben. Das Raffinieren oder Feinbrennen des Silbers. Das Verblasen. Das Antimonbleischmelzen. Schlufsbemerkungen.* (Berg- u. hüttenmännisches Jahrbuch der k. k. Bergakademien zu Leoben u. Příbram u. der kgl. ungar. Bergakademie zu Schemnitz **38**; BHZ. **50.** 108—11.)

Berthelot, *Über die Gold- und Silberlegierungen und die Rezepte der Goldschmiede zur Zeit des römischen Kaiserreiches und während des Mittelalters.* (An. [6.] **22.** 145—72.)

Bericht *über die Verdampfstation nach System Yaryan in der Zuckerfabrik Tischnowitz.* (ÖU. **20.** 13—18.)

Schlufs der Redaktion: den 21. April 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band I. No. 20. 13. Mai.

Anorganische Chemie.

B. H. Adie, *Verbindungen der Oxyde des Phosphors mit Schwefelsäureanhydrid.* (JCh. **59.** 230—33. — C. **91.** I. 567.) ARENDT.

Arthur Colefax, *Die Flüchtigkeit der Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur.* Zu dem von KÖNIG beobachteten Fall (**91.** I. 693), der für eine geringe Flüchtigkeit der konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur spricht, führt der Vf. einen ähnlichen an, wobei *Phenylmethylfurfuran*, ein weißer, krystallinischer, neutraler Körper, der an der Luft u. über P_2O_5 oder $CaCl_2$ unverändert blieb, im Exsikkator bei gewöhnlichem Druck über reiner H_2SO_4 aufbewahrt, schon nach 4 Stdn. braun und etwas feucht, in 24 Stdn. dunkelbraun und ganz feucht geworden war. Dieses Verhalten zeigte sich bei beliebiger Wiederholung des Versuches immer wieder u. kann auf gasförmige Verunreinigungen der H_2SO_4, mit SO_2 oder Stickoxyden, nicht zurückgeführt werden, da diese auf den Körper keinen Einfluß ausübten. (Ob das Präparat H_2SO_4 aufgenommen hatte, scheint nicht konstatiert worden zu sein. Ref.) (ChN. **63.** 179.) BODLÄNDER.

G. Lunge u. **H. Rey,** *Volumgewichte von Salpetersäuren verschiedener Konzentration.* Die Revision der Volumgewichte der HNO_3 erschien als ein Bedürfnis, da man schon mehrfach bemerkt hatte, daß die 1867 von KOLB veröffentlichte Tabelle in ihren oberen Gliedern nicht ganz genau ist, und daß die BEAUMÉ-Grade darin nicht die rationellen sind. Die Bestimmung der Volumgewichte u. des Prozentgehaltes der Säuren geschah nach den nämlichen Verfahren, welche bei der HCl verwendet wurden (**91.** I. 741); nur die Probeentnahme erfolgte mittels eines anderen Apparates. Fig. 64 stellt eine neue Form von Hahnpipette, „*Kugelhahnpipette*", dar. Über dem Hahne *a* befindet sich eine Kugel *b* von ca. 2 cm Durchmesser u. darüber ein zweiter Hahn *c*. Der untere Teil der Pipette ist in eine unten geschlossene Glasröhre *d* eingeschliffen. In dem konisch eingeschliffenen Teil der Pipette befindet sich eine halbe Rinne *e*, deren andere Hälfte *f* sich in dem Schliffe des äußeren Rohres befindet. Zum Gebrauche schließt man *a*, saugt oben und schließt währenddessen *c*, so daß in *b* eine Luftverdünnung eintritt. Taucht man nun die Spitze der Pipette in die Säure ein und öffnet *a*, so steigt die Säure auf; man schließt aber den Hahn wieder, ehe die Säure bis *a* gelangt ist, reinigt die Pipette, steckt sie in *d* u. wägt. Hierauf stellt man so ein, daß die Rinnen *e* und *f* zusammenfallen, spritzt nach Öffnung von *c* W. in *b*, läßt dieses durch *a* in die Pipette und die gesamte verd. Säure in das äußere Rohr laufen, welches man in ein

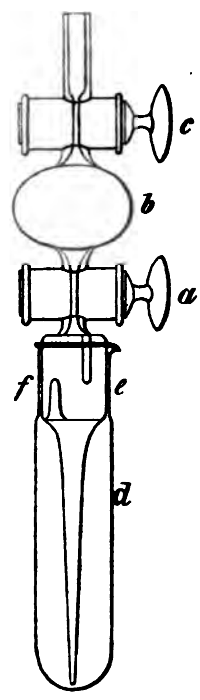


Fig. 64.

Becherglas entleert. Die Luft entweicht hierbei aus *d* mittels *e* u. *f* nach aufsen, wenn die Säure nach *d* gelangt. (J. G. Cramer, Zürich, liefert den Apparat.) Die Pipette wiegt leer ca. 30 g. Ein Verlust an Dämpfen ist hierbei ausgeschlossen. — *Darstellung reiner HNO_3.* Eine in gewöhnlicher Art dargestellte u. gebleichte Säure von 98,7°/₀ wurde mit dem 2-fachen Vol. H_2SO_4 (Monohydrat) aus einer Retorte im Vakuum destilliert; die Luftverdünnung soll 20 mm betragen. Die Verb. zwischen Retortenhals u. Vorlage wurde durch Umwickeln des ersteren mit Asbestpapier und durch einen äufseren Beschlag von Modellierthon gedichtet. Organ. Substanzen wurden so völlig vermieden. Das Retorteninnere zeigte 35° an, und die übergehende Säure war farblos u. 99,70°/₀ig. Diese, sowie alle Versuchssäuren wurden durch einen Tropfen $KMnO_4$-Lsg. gerötet. — Die Ergebnisse waren folgende:

Prozente HNO_3 chem. rein	D^{15}_{4}. (luftleer)	Änderung v. D. für ± 1°	Korrektion des beob. D. für 13—17° D.	Korrektion für ± 1°
1,06	1,00508	∓ 0,00014	1,000—1,020	± 0,0001
5,35	1,02900	0,00023	1,021—1,040	0,0002
9,85	1,05536	0,00032	1,041—1,070	0,0003
13,94	1,07984	0,00041	1,071—1,100	0,0004
18,16	1,10647	0,00047	1,101—1,130	0,0005
23,71	1,14252	0,00058	1,131—1,161	0,0006
26,52	1,16090	0,00064	1,162—1,200	0,0007
31,68	1,19528	0,00073	1,201—1,245	0,0008
34,81	1,21693	0,00079	1,246—1,256	0,0009
39,37	1,24700	0,00085	1,287—1,310	0,0010
43,47	1,27370	0,00092	1,311—1,350	0,0011
48,38	1,30571	0,00103	1,351—1,365	0,0012
52,35	1,32985	0,00110	1,366—1,400	0,0013
56,60	1,35452	0,00116	1,401—1,435	0,0014
60,37	1,37536	0,00127	1,436—1,490	0,0015
64,27	1,39511	0,00134	1,491—1,500	0,0016
68,15	1,41271	0,00138	1,501—1,520	0,0017
72,86	1,43274	0,00141		
74,79	1,44041	0,00145		
79,76	1,45929	0,00146		
83,55	1,47220	0,00145		
87,93	1,48568	0,00150		
91,56	1,49491	0,00155		
95,90	1,50371	0,00165		
97,76	1,50857	0,00165		
98,86	1,51370	0,00170		
99,70	1,52040	0,00172		

Die Fehler der Analysen stiegen selten über ± 0,02, nie über 0,03°/₀, diejenigen von D. betrugen ± 0,0001. In einer Kurve dargest., zeigten die Zahlen einen sehr regelmäfsigen Verlauf. Der gröfste Teil der Kurve fiel mit derjenigen von Kolb recht nahe zusammen, nur im oberen Aste ergaben sich erhebliche Abweichungen. Die von Vff. berechnete Tabelle ist nach folgendem Schema aufgestellt:

D^{15}_{4}. (luftl.)	° Bé.	° Tw.	100 Gewichtsteile enthalten: N_2O_5	HNO_3	Säure 36° Bé.	Säure 40° Bé.	Säure 48° Bé.	1 l enthält Kilogramm: N_2O_5	HNO_3	Säure 36° Bé.	Säure 40° Bé.	Säure 48,5° Bé.
1,000	0	0	0,08	0,10	0,19	0,16	0,10	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
1,520	49,4	10,4	85,44	99,67	158,77	160,97	102,23	1,299	1,515	2,869	2,447	1,554

(ZAng. 1891. 165—70.) **Hefelmann.**

S. S. Kolotow, *Über das Verhalten von Hydroxylamin zu Ammoniak.* Die Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Stickstoffes zersetzen sich im allgemeinen mehr, minder leicht zu W. u. neuen Stickstoffverbindungen. Es war anzunehmen, daſs Hydroxylamin auf NH_3 nach der Gleichung:

$$NH_2.OH + NH_3 = N_2H_4 + H_2O$$

einwirken wird. Indes erfolgte diese Rk. auch bei 24-stünd. Erwärmen auf 100° nicht; das Hydroxylamin blieb ganz oder fast ganz unverändert u. lieſs sich daraus schlieſsen, daſs dasselbe keine OH-Gruppe enthält, vielmehr nach Art der Aldehyde konstituiert ist als $H_3{\equiv}N{=}O$. Diese Ansicht wurde bereits früher ausgesprochen, Vf. glaubt, deren Richtigkeit bewiesen zu haben. Er versuchte, Hydroxylamin — als Salz — im HENTSCHEL'schen Azotometer zur Bestimmung von Stickstoff in Ammoniaksalzen zu zersetzen. Die Zers. geschieht bekanntlich mit einer Br-Lsg. in überschüssiger Natronlauge. Es ergab sich, daſs das offenbar im freien Zustande in Rk. tretende Hydroxylamin dabei bloſs die Hälfte seines Stickstoffes in Gasform entwickelt, während die zweite Hälfte wahrscheinlich zur Säure oxydiert wird:

$$2NH_3O + H_2O = NH_4.OH + NH_3O_2 = NH_3 + HNO + 2H_2O.$$

Das NH_3 wird unter Entwickelung von N durch das Hypobromit oxydiert, während die Säure HN_3O_2 oder $NH_3O_2{-}H_2O$ = NHO mit der Lauge ihr Salz bildet. Ähnlich geben Aldehyde mit Ätzlauge die entsprechende Säure u. A.; hier ist der A. das Ammoniak $H_4N.OH$. Behufs Gewinnung der Säure wurde die Rk. in gröſserem Maſsstabe ausgeführt. Das Reaktionsprod. wurde mit HCl neutralisiert, mit überschüssigem Kupfervitriol versetzt, der Nd. gesammelt, gewaschen u. bei gewöhnl. Temperatur über H_2SO_4 getrocknet. Seine Zus. entsprach der Formel:

$$Cu(NO)_2 + H_2O = CuN_2H_2O_3,$$

d. h. es wurde das Salz der „*pyrosalpetrigen*" Säure $H_4N_2O_3$ u. zwar in einer Menge erhalten, wie sie dem halben N-Gehalte des verwendeten Hydroxylamins entsprach. Vf. schlieſst daraus, daſs also freies Hydroxylamin kein OH enthält, aber bei der Bildung von Salzen sich unter Zustandekommen eines solchen isomerisiert u. dann natürlich W. abspalten kann. Am schwefelsauren Hydroxylamin konnte bei 125 bis 130° ein beginnender Gewichtsverlust beobachtet werden. Bei 136° nimmt dieser rasch zu u. endigt mit 28,4%. Ein ähnlicher Verlust (24%) wurde beim Erhitzen desselben Salzes mit schwefelsaurem Ammonium konstatiert. Die Unters. der beiden letzteren Rk. ist zwar noch nicht abgeschlossen, aus der Bestimmung des N u. S der nicht genügend reinen Prodd. läſst sich aber schlieſsen, daſs möglicherweise die Sulfate des Diamins N_2H_4 und des Diimids N_2H_2 vorliegen. (Ž. **23**. I. 3—4. 29/11. [11/12.*].) JANEČEK.

G. N. Huntly, *Einwirkung von Phosphorylchlorid auf Phosphorpentoxyd.* Im Anschluſs an die Versuche von THORPE und TUTTON (**90**. I. 957 und II. 82) untersuchte der Vf. die Rk., welche beim Erhitzen von $POCl_3$ mit P_2O_5 im geschlossenen Rohr auf 200° vor sich geht. GUSTAVSON hatte angenommen, daſs dabei ein Körper PO_2Cl gebildet würde; doch ist dies nicht der Fall. Allerdings dest. bei Erhitzung des Reaktionsprod. ein angewandter Überschuſs von Oxytrichlorid über, u. es hinterbleibt ein Rückstand der empirischen Zus. $P_2O_5 + POCl_3$, aber dieser ist nicht einheitlich, was der Vf. daraus folgert, daſs er durch Behandlung mit reinem CS_2 in einen darin l. und einen darin unl. Teil gespalten wird; der erstere hat die Zus. $P_2O_3Cl_4$ u. ist *Pyrophosphorylchlorid*, u. der andere besitzt, wenn er eine einheitliche Verb. ist, die Formel $P_7O_{15}Cl_5$. — Das Phosphortrichlorid bewirkt, in der 100-fachen Menge $POCl_3$ gelöst, eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,48° an Stelle des von RAOULT angegebenen normalen Wertes 0,63°. (JCh. **59**. 202—8. London. Royal College of Science.) BODLÄNDER.

Le Roy Mac Cay, *Die Einwirkung von Ammoniumhydrat auf Arsenpentasulfid.* Frisch bereitet, l. sich sowohl das aus sulfarsensaurem Alkali mit HCl gefällte, wie auch das unter Druck aus einer angesäuerten Lsg. von arsensaurem Alkali durch H_2S niedergeschlagene u. darauf mit W. u. absolutem A. gewaschene As_2S_5 in wss. NH_3 vollständig auf. Die Lsg. ist anfangs gelb, wird aber beim Stehenlassen oder schneller beim Erhitzen farblos, ohne S abzuscheiden, wie BERZELIUS u. NILSON angaben. Die Lsg. in NH_3 enthält kein arsensaures Salz, sondern sulfarsensaures u. sulfoxyarsensaures NH_4, welche vielleicht nach folgender Rk. entstanden sind:

$$As_2S_5 + 6(NH_4OH) = (NH_4)_3AsS_4 + (NH_4)_3AsO_3S + 3H_2O$$

oder, wenn man die Bildung eines m-sulfarsensauren NH_4 annimmt, nach der Gleichung:

$$2As_2S_5 + 6(NH_4OH) = 3(NH_4AsS_3) + (NH_4)_3AsO_3S + 3H_2O.$$

Verd. man die Lsg. stark, kühlt mit Eis ab und säuert mit einer Mineralsäure an, schüttelt u. filtriert, so zeigt das klare Filtrat nach dem Verdrängen des H_2S durch einen kräftigen Luftstrom viel Sulfoxyarsensäure an. Kocht man das Filtrat, so scheidet es S ab u. giebt mit H_2S eine starke Fällung von As_2S_3:

$$\text{I. } H_3AsO_3S = H_3AsO_3 + S;$$
$$\text{II. } 2H_3AsO_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6H_2O.$$

Die Verss. werden fortgesetzt. (ChZ. **15**. 476.) HEFELMANN.

Henri Moissan, *Darstellung und Eigenschaften des Borjodids.* Man kann das Borjodid darstellen durch Einw. von Jodwasserstoffgas auf Borchlorid bei hoher Temperatur, durch Einw. von Jod auf Bor bei 700—800°, endlich durch Einw. von Jodwasserstoff auf das amorphe Bor von DEVILLE u. WÖHLER. Dasselbe wird bei 200° im H-Strome getrocknet u. dann in einer Kaliglasröhre im HJ-Strome bis zum Erweichen der ersteren geglüht. Das Produkt, welches man in einer Vorlage auffängt, besteht aus mehr oder minder großen Blättchen von purpurroter Farbe. Außerdem entwickelt sich Wasserstoff. Die Farbe rührt nur von etwas freiem Jod her u. läßt sich durch Schütteln der Lsg. in Schwefelkohlenstoff mit etwas Quecksilber beseitigen. Nach dem Verdampfen erhält man dann farblose Krystalle, die sich aber am Lichte sehr leicht verändern, außerordentlich hygroskopisch sind u. sich alsbald zers. Die Verb. schm. bei 43°, krystallisiert beim Erkalten leicht wieder u. sd. bei 210° ohne Zers. Auf Rotglut erhitzt, ist der Dampf brennbar u. bildet eine durch Jod stark gefärbte Flamme. Das Borjodid ist sll. in allen möglichen organ. Lösungsmitteln in Phosphor- u. Arsentrichlorid.

Mit W. zers. sich das Jodid glatt nach $2BJ_3 + 6H_2O = B_2O_3.3H_2O + 6HJ$. Wasserstoff ist bei Rotglut ohne Einw. Im Sauerstoffstrome brennt das Jodid mit glänzender Flamme u. giebt Jod u. Borsäureanhydrid. Geschmolzener Schwefel greift das Jodid lebhaft an, es verflüchtigt sich Jod, und wenn man den Rückstand dann mit W. aufnimmt, so erhält man Schwefel u. H_2S-Entwickelung. Phosphor reagiert in der Kälte unter heftigem Erglühen, Silicium wird bei Dunkelrotglut nicht angegriffen. Man kann das Jodid über Natrium destillieren, erst bei Rotglut tritt Erglühen ein. Ebenso verhält sich Magnesium bei 500°, Aluminium reagiert nicht. Silber ebenfalls nicht. Fluorsilber bewirkt schon in der Kälte Erglühen, wobei sich Jodsilber u. eine heftige Entwickelung von Fluorbor ergeben. Phosphoroxychlorid, Chlf., die meisten Äther, KW-stoffe u. Ammoniakbasen reagieren kräftig. Mit absolutem A. erhält man Jodäthyl u. Borsäure: $6C_2H_6O + 2BJ_3 + B_2O_3.3H_2O + 6C_2H_5J$. Ä. giebt ebenfalls Jodäthyl u. Borsäureäther: $3C_4H_{10}O + BJ_3 = 3C_2H_5J + (C_2H_5)_3BO)$. (Cr. **112**. 717—21. [6/4.*].) SACHSSE.

Robert Irvine, *Über die Korrosion des Eisens.* Wenn Guß- u. Schmiedeeisen bei irgend einem Gegenstande, der den Einflüssen von W. und Luft ausgesetzt ist,

zusammen angewandt werden, so tritt immer leichter eine Zerstörung des weicheren Materiales ein, als wenn nur eine Sorte Eisen in Anwendung gekommen wäre. Die Ursache liegt darin, dafs die verschiedenen Eisensorten verschiedene Stellen in der Spannungsreihe einnehmen und demgemäfs bei der Berührung galvanische Ströme erzeugen, durch die die Oxydation beschleunigt wird. — Aus dem nämlichen Grunde ist die Anwendung von Firnissen, die ein Metall enthalten, zum Anstrich eiserner Geräte zu vermeiden und ohne jeden Zusatz gekochtes Leinöl vorzuziehen. — Der Vf. macht auf die Beobachtungen aufmerksam, wonach die Abnutzung der Schienen innerhalb eines Tunnels eine weit gröfsere ist als aufserhalb. (JSI. **10**. 237—38. Glasgow and Scottish Section. Edinburgh. [3/2.*].) BODLÄNDER.

V. H. Veley, *Die chemischen Umsetzungen zwischen Blei und Salpetersäure.* Nach der (**89**. II. 639) beschriebenen Methode und im Anschlufs an die Versuche über die Auflösung von Kupfer, Silber, Quecksilber u. Wismut durch HNO_3 (**88**. 31; **89**. II. 247 u. **91**. I. 252) hat der Vf. die Rkk. zwischen Blei u. HNO_3 unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Bei 35° werden von 1 Quadratmillimeter Blei Oberfläche in einer Stunde gelöst durch wssr. Lsgg. reiner HNO_3:

von	15,76	22,76	29,00	34,43	35,35	40,31%
Dezimilligramm Pb	2,92	7,56	14,49	11,29	10,41	5,60.

Die Geschwindigkeit der Auflösung nimmt also bis zu einem Optimum der Konzentration zu und dann rasch ab; die Zunahme wird durch die mit der Stärke der Säure wachsende Intensität der Einw., die Abnahme durch die geringe Löslichkeit des entstandenen Bleinitrates in konz. HNO_3 bedingt. Es lösen 100 Teile Lösungsmittel (wssr. Säure oder W. in derselben? Ref.) bei 35°:

Konzentration der Säure	0	15,76	22,76	29,00	40,31%
Löslichkeit	64,91	10,25	5,98	3,01	1,62.

Temperaturerhöhung von 35° auf 40° erhöht die Menge des von 40,31%-iger HNO_3 gelösten Bleies von 5,60 auf 7,32 Dezimilligramm Pb in der Quadratmillimeterstunde. Die Menge der entstandenen HNO_2 nimmt mit der Zeit der Einw. bis zu einem Maximum zu. Entgegen den Ergebnissen bei Kupfer, Quecksilber u. Wismut verringert Ruhe die Auflösungsgeschwindigkeit des Bleies in der HNO_3. Körper, die HNO_2 zerstören, verringern, zu HNO_3 gesetzt, die Auflösungsgeschwindigkeit. Zufügung von HNO_2 erhöht dieselbe in geringerem Mafse. Es lösen bei 15—18° Fll., die in 15 ccm enthalten:

HNO_3	4,5286	14,122	0,8562	1,7062	4,2407	4,1721	0,684	Spur
HNO_2	0	0	0,122	0,2219	0,1704	0,5089	0,2754	0,158
Reines Blei . .	2,22	0,015	3,05	2,64	3,67	4,52	15,01	0,8
Bleilegierung mit 5% Antimon .	2,73	0,557	5,99	4,90	3,87	3,13	30,84	2,22
Legierung mit 10% Antimon	2,60	0,518	3,43	1,97	3,28	3,11	29,05	1,98

Der Vf. folgert daraus, dafs Blei in geringerem Grade von getrennten Lsgg. von HNO_3 oder HNO_2 angegriffen wird, als von einem Gemisch beider. (Es ist aus den Angaben nicht klar ersichtlich, ob sich alle Zahlen auf 1 Quadratmillimeter Oberfläche und 1 Stde. Einw. beziehen. Ref.) Auch hierin unterscheidet sich das Blei wesentlich von Quecksilber, Kupfer und Wismut, die von HNO_2 sehr leicht, von einem Gemisch von HNO_2 und HNO_3 schwieriger, von reiner HNO_3 gar nicht angegriffen werden. Reines Blei wird schwieriger angegriffen als eine Legierung mit einem Antimongehalt von 10%, u. diese schwieriger als eine Legierung mit 5% Sb; daraus ergiebt sich, dafs es in der Technik keinen Vorteil gewährt, Gefäfse, durch

welche HNO_3 oder Gemische von HNO_3 u. HNO_2 passieren, aus Legierungen von Blei mit wenig Antimon herzustellen. (JSI. **10.** 206—12. London. Section. [2/3.*].) BODL.

Henri Moissan, *Über die Darstellung und die Eigenschaften des Silberfluorides.* Vf. hat die Verss. von GORE (**70.** 376. 656; **72.** 156) zur Darst. von Silberfluorid wiederholt (Einw. von HF auf Ag_2CO_3) u. kann die Angaben desselben bestätigen. Man erhält eine schwarze, sehr hygroskopische, in W. ll. M. Läſst man dieselbe einige Zeit liegen, so wird sie unl., indem sich Silbersubfluorid bildet (GUNTZ, **90.** II. 332). Um das reine AgF zu erhalten, wird die filtrierte Lsg. des GORE'schen Salzes in einer Platinkapsel im luftleeren Raume unter Abschluſs des Lichtes verdampft; man erhält so eine klare, gelbe, schwer zerbrechliche M., welche in mancher Beziehung geschmolzenem AgCl ähnelt. Das AgF schm., nach einer Bestimmung mit der thermoelektrischen Zange, bei 435° C., es setzt sich mit dem PCl_5 zu PF_5 u. AgCl um, in derselben Weise wirkt PCl_3, $POCl_3$, $SiCl_4$ u. BCl_3. (JPCh. [5.] **23.** 329—31. 1/4.) PROSKAUER.

E. Péchard, *Neue Sauerstoffverbindung des Molybdäns.* Einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd rufen in der Lsg. eines molybdänsauren Salzes eine bleibende Orangefärbung hervor, die schon von SCHÖNE beobachtet u. von DENIGÈS (**90.** I. 1029) als Rk. auf Superoxyd empfohlen wurde. Molybdänsäurehydrat, $MO_3.2HO$, das in W. u. in Säuren unl. ist, l. sich leicht bei gelinder Erwärmung in Wasserstoffsuperoxyd, u. die mit dieser wie mit molybdänsauren Salzen erhaltenen Lsgg. zeigen die Eigenschaften der Molybdänsäure nicht mehr. Auch auf wolframsaure Salze hat das Superoxyd eine ähnliche Wirkung.

Das Kaliumtrimolybdat löst sich in W. nur schwierig, leicht dagegen bei Ggw. von Wasserstoffsuperoxyd. Die Lsg. setzt nach dem Konzentrieren bei gelinder Wärme gelbe Krystalle von der Zus. $K_2O.4H_2O.2M_2O_7$ ab, welche beim Erhitzen im luftleren Raume erst W., dann O abgeben u. einen weiſsen Rückstand von saurem K-Molybdat zurücklassen. Ein ähnliches Salz erhält man auch bei Anwendung von Ammoniummolybdat u. Superoxyd. Die Lsg. von Molybdänsäurehydrat in Wasserstoffsuperoxyd giebt beim Eindampfen im luftleeren Raume einen gelbroten, nicht krystallisierten, in W. unlösl. Rückstand. Alkalien zers. die beschriebenen Salze unter O-Entwickelung, weshalb man auch zu ihrer Darst. saure Molybdate anwenden muſs. Salzsäure u. Jodkalium werden durch diese neuen Salze unter Entwickelung von Chlor, resp. Jod zers. In denselben muſs man die *Hypermolybdänsäure*, M_2O_7, annehmen, deren Unters. fortgesetzt wird. (Cr. **112.** 720—22. [6/4.*].) SACHSSE.

Organische Chemie.

J. Kondakoff, *Bemerkung zu Carl Hell u. M. Wildermann's Abhandlung: „Über Halogenderivate des Amylens“* (**91.** I. 495). Vf. erinnert daran, daſs er seit einigen Jahren über diesen Gegenstand arbeitet (vgl. z. B. **87.** 979; **89.** I. 837. 838). Er erwähnt ferner, daſs das von HELL u. WILDERMANN benutzte gew. Amylen überhaupt kein einheitlicher Körper ist, daſs er aber mit reinem Amylen arbeitete. Es liefert bei + 16 u. — 20° Trimethyläthylen mit gasförmigem Cl auſser C_5H_9Cl u. $C_5H_{11}Cl$ das Trimethyläthylenchlorid, $C_5H_{10}Cl_2$, Isopropyläthylen giebt fast ausschlieſslich Isopropyläthylenchlorid, K. 143—144,5°, neben wenig α-Äthylallylchlorid, $CH_2:C(C_2H_5)CH_2Cl$, s-Methyläthyläthylen hauptsächlich Methyläthyläthylenchlorid, $CH_3.CHCl.CHCl.CH_2.CH_3$, K. 138—139,5°, neben wenig $CH_3.CHCl.CH:CH.CH_3$, welches durch Wasser in den entsprechenden sekundären A. $CH_3.CHOH.CH:CH.CH_3$ übergeht, K. 117—118°. Der Unterschied bei der Bromierung u. der Chlorierung der Amylene ist nach dem Vf. ein scheinbarer und teilweise durch verschiedenen Temperaturverhältnissen, teil-

weise durch dem verschiedenen Aggregatzustande der Halogene verursacht. Darauf deuten auch Verss. mit gasförmigem und flüssigem Brom.

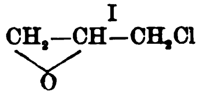
Die Chlorierung der Amylene erfolgt nach den Gleichungen:

1. $C_5H_{10} + Cl_2 = C_5H_{10}Cl_2$,
2. $C_5H_{10}Cl_2 - HCl = C_5H_9Cl$,
3. $C_5H_{10} + HCl = C_5H_{11}Cl$,

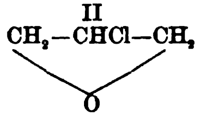
und zwar geben die Amylene u. überhaupt Olefine, welche sich leicht mit Mineralsäuren verbinden, hauptsächlich ungesättigte Monochloride, die anderen ausschliefslich Additionsprodukte. (B. **24.** 929—33. 13/4. [2/3.] Warschau. Labor. der med. Chemie.) WAGNER.

A. Bigot, *Derivate des Glycerins. Epichlorhydrin.* Das gewöhnliche Epichlorhydrin hat die Formel I u. wird von dem Vf. als α-Epichlorhydrin bezeichnet, um es von seinem später zu erwähnenden Isomeren von der Formel II zu unterscheiden, welches β-Epichlorhydrin genannt wird.

I

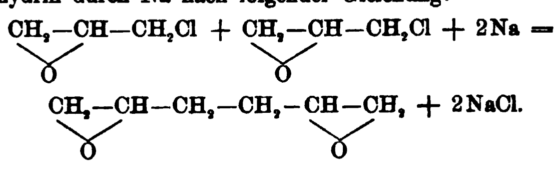


II



Vf. unterwirft zunächst die Methoden zur Darst. des gewöhnl. Epichlorhydrins von REBOUL, CARIUS u. FAUCONNIER einer Kritik. Letzteres Verfahren verdient industriell genannt zu werden, weil es die vollständige Umwandelung von Glycerin in Dichlorhydrin gestattet. Man leitet in gegen 125° erhitztes Glycerin bis zur Sättigung Chlorwasserstoff, wobei man die salzsaure Fl., welche dabei übergeht, auffängt. Man destilliert dann im Vakuum, bis 80° geht stark saures W. über, welches man mit dem während des Einleitens Übergehenden vereinigt. Von 80—120° besteht das Prod. hauptsächlich aus Dichlorhydrin, von 120—140° aus Monochlorhydrin. Der Rest besteht aus Glycerin, das ebenso wie das Monochlorhydrin aufs neue der Behandlung mit HCl unterworfen wird. Auch aus den erwähnten sauren Destillaten läfst sich noch viel Dichlorhydrin gewinnen. Letzteres wird dann in Epichlorhydrin umgewandelt. Die Einw. von Natrium auf Epichlorhydrin ist schon von verschiedenen Seiten Gegenstand der Unters. gewesen. Vf. mischt zu diesem Zwecke das Epichlorhydrin mit absolutem Ä. u. läfst das Na unter gewissen Vorsichtsmafsregeln einwirken, damit die Rk. nicht zu heftig wird. Das Prod. wird schliefslich nach Vertreibung des Ä. im luftleeren Raume fraktioniert destilliert u. in den bis zu 100° u. den zwischen 100 u. 200° sd. Anteil zerlegt. Aus dem höher sd. Anteile wurde eine bei 152—153° sd. Verb. $C_6H_{10}O_2$ isoliert, welche CLAUS (B. **10.** 556) und HANRIOT (**80.** 83) schon unter den Händen gehabt haben, u. welche isomer ist mit dem Diallyldioxyd von PRZYBYTEK (B. **18.** 1350). Die feste, kautschukähnliche Verb., welche HANRIOT erhielt u. als eine Verb. von $C_6H_{10}O_2$ mit Chlornatrium: $C_6H_{10}O_2$ + 2NaCl, ansah, existiert indessen nicht, sondern ist offenbar nur das Endprod. einer Polymerisierung, welche $C_6H_{10}O_2$ durch Wärme u. Na erleidet, verunreinigt mit Chlorverbb. Die Ausbeute an der Verb. $C_6H_{10}O_2$ aus Epichlorhydrin beträgt nur 10%, was die Veranlassung wurde, auch die Wirkung des Na auf Epibrom- u. Epijodhydrin zu untersuchen, ohne indessen bessere Resultate zu erhalten.

Die Verb. $C_6H_{10}O_2$, welche Vf. *Hexylendioxyd* nennt, entsteht aus zwei Molekülen Epichlorhydrin durch Na nach folgender Gleichung:



Die Verb. ist eine farblose Fl. von angenehmem Geruche, etwas leichter als W. Durch längere Einw. von Wärme polymerisiert sie sich u. giebt feste Prodd., welche über 200° destillieren. Sie verbindet sich mit Na-Disulfit u. Chlormagnesium, reduziert ammoniakalische Silberlsg. u. FEHLING'sche Lsg.

W. verbindet sich mit dem Dioxyd bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei 100° tritt Hydratation in 5—6 Stdn. ein. Wendet man aber angesäuertes W. an, so erfolgt die Verb. bei 100° fast augenblicklich, bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Wochen. Diese Rk. von W. bei Ggw. einer Spur Säure scheint charakteristisch für die Oxyde zu sein, in welchen der Sauerstoff an zwei benachbarte C-Atome gebunden ist. Das entstandene Oxyd, $C_6H_{10}O(OH)_2$, wird vom Vf. als *Hexylenglykoloxyd* bezeichnet.

Erhitzt man das Dioxyd mit Essigsäureanhydrid auf 180°, so entsteht die Verb. $C_6H_{10}O(OCO.CH_3)_2$, eine farblose Fl. Auch andere Anhydride der fetten u. aromatischen Reihe wirken in derselben Weise. Das Diacetin, $C_6H_{10}O(OCO.CH_3)_2$, siedet bei 141°. Dasselbe Diacetin entsteht auch, wenn man krystallisierte Essigsäure auf das Dioxyd unter denselben Verhältnissen einwirken läfst. Erhitzt man das letztere mit Acetylchlorid, so entsteht ein bei 115° unter 16 mm Druck sd. Chloracetin, welches indessen schwer rein darzustellen ist. Durch Einw. der Wasserstoffsäuren auf das Dioxyd entsteht Hydrin, z. B. $C_6H_{10}O.OH.Cl$. Als FRIEDEL u. SILVA auf Propylen Chlorjod, JCl, einwirken liefsen, erhielten sie ein Propylenchlorojodid, $CH_3-CHCl-CH_2J$, welches sich durch Kali in HJ u. Propylenchlorid, $CH_3-CCl{=}CH_2$, umsetzte. Hieraus kann man folgern, dafs das Chlor sich an das C-Atom mit dem geringsten u. das Jod an das C-Atom mit dem meisten H bindet, u. dafs Kali vorzüglich HJ abspaltet. Es fragt sich, ob Ähnliches eintritt, wenn man statt Propylen Allylalkohol anwendet. In diesem Falle mufs man ein Chlorjodhydrin, $CH_2.OH-CHCl.CH_2J$, erhalten, welches mit Kali nicht den chlorierten Allylalkohol, $CH_2OH-CCl{=}CH_2$, sondern ein Isomeres des Epichlorhydrins giebt:

$$CH_2OH-CHCl-CH_2J + KOH = \underbrace{CH_2.CHCl.CH_2}_{O} + KJ + H_2O.$$

Indessen kann bei Einw. von Chlorjod auf Allylalkohol das Chlor sich auch am Ende, das Jod in der Mitte der Kette fixieren: $CH_2OH-CHJ-CH_2Cl$, wobei Kali das gewöhnliche Epichlorhydrin regenerieren würde. Endlich kann auch noch ein drittes Chlorjodhydrin (symmetrisch), $CH_2J-CHOH-CH_2Cl$, bestehen, welches das gewöhnliche Epichlorhydrin regenerieren müfste. Sieht man von diesem symmetrischen Chlorjodhydrin ab, so giebt es also zwei Chlorjodhydrine, welche sich gegen Kali verschieden verhalten können. Wenn aber das Kali vorzugsweise HJ entfernt, so kann doch auch der Fall eintreten, dafs wenigstens HCl auch teilweise weggenommen wird, u. somit sind bei der Einw. des Kalis auf die beiden isomeren Chlorjodhydrine folgende vier Fälle möglich:

$$CH_2OH-CHJ-CH_2Cl + KOH = \underbrace{CH_2-CH}_{O}-CH_2Cl + KJ + H_2O$$

$$CH_2OH-CHCl-CH_2J + KOH = \underbrace{CH_2-CHCl-CH_2}_{O} + KJ + H_2O$$

$$CH_2OH-CHJ + CH_2Cl + KOH = \underbrace{CH_2-CHJ-CH_2}_{O} + KCl + H_2O$$

$$CH_2OH{-}CHCl{-}CH_2J + KOH = \underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH_2{-}CH}{-}CH_2J + KCl + H_2O.$$

Der Vers. zeigt, dafs in der That diese vier Verbb. entstehen. Es wurden erhalten u. durch fraktionierte Destillation voneinander geschieden: Gewöhnliches α-Epichlorhydrin, K. 115—116°, β-Epichlorhydrin, K. 132—134°, gewöhnliches α-Epijodhydrin, K. 160—162°, u. β-Epijodhydrin, K. 172—174°. Die Ausbeuten waren allerdings schwach. Das Chlor in dem neuen Epichlorhydrin ist sekundär u. somit nach bekannten Erfahrungen beständiger als das primäre Chlor in der $—CH_2Cl$-Gruppe, auch der Sauerstoff in der $\underset{\diagdown\quad O\quad\diagup}{\equiv C{-}CR_2{-}C}$-Gruppe ist beständiger als in der Gruppe $\underset{\vee\atop O}{\equiv C{-}C\equiv}$.

Bei Einw. von Cyankalium auf gewöhnliches Epichlorhydrin wird Cl gegen CN ausgetauscht, und es entsteht Epicyanhydrin, das β-Epichlorhydrin zeigt diese Rk. nicht. Bei Behandlung der gewöhnlichen oder α-Verb. mit Kaliumacetat entsteht das Glycidacetat, aus dem dann das freie Glycid dargestellt werden kann. Auf die β-Verb. reagiert k-Acetat nur langsam, u. es bilden sich nur höhere Verbb., deren K. nicht fest ist. Jodkalium giebt mit der α-Verb. Epijodhydrin, die β-Verb. unbestimmte Prodd. Phosphorchlorid läfst aus der β-Verb. das Epidichlorhydrin, $CH_2Cl{-}CCl{=}CH_2$, von FRIEDEL u. SILVA entstehen aus der α-Verb. das Trichlorhydrin. Mit HCl entsteht aus der α-Verb. das symmetrische Dichlorhydrin, $CH_2Cl{-}CHOH{-}CH_2Cl$, mit der β-Verb. verbindet sich HCl nicht. Wasserstoff (Natriumamalgam) giebt mit der β-Verb. Allylalkohol, mit der α-Verb. Isopropylalkohol.

Läfst man auf Allylalkohol, der auf —15° abgekühlt ist, tropfenweise Brom einwirken, so entstehen die beiden Derivate $CH_2Br{-}CHBr{-}CH_2OH$, K. 212°, und $CH_2Br{-}CHOH{-}CH_2Br$, K. 218—220°. Um die Ggw. des zweiten Dibromhydrins zu erklären, mufs man entweder annehmen, dafs der Allylalkohol ein Gemenge von zwei Isomeren ist, $CH_2OH{-}CH{=}CH_2$ u. $\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}{>}CHOH$, oder dafs die Bildung des Dibromhydrins, $CH_2Br{-}CHOH{-}CH_2Br$, auf einer molekularen Umlagerung beruht. Ohne für die eine oder die andere Möglichkeit Partei zu ergreifen, versuchte Vf., zunächst den gewöhnlichen Allylalkohol in zwei Isomere zu trennen, was indes ohne Erfolg war. Vf. nahm daher die Unters. von HÜBNER u. MÜLLER (**70.** 450) über die Einw. von Na auf Dichlorhydrin wieder auf. Letztere wollten nach dem Schema:

$$CH_2Cl{-}CHOH{-}CH_2Cl + 2Na = NaCl + \begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}{>}CHOH$$

zu einem isomeren Allylalkohol gelangen, erhielten aber nur den bekannten Allylalkohol, wonach eine molekulare Umlagerung augenscheinlich ist. Entstehen zwischen dem Dichlorhydrin u. dem Allylalkohol Zwischenprodukte, so wurden diese zerstört, da überschüssiges Na angewandt wurde. Diese Zwischenprodukte konnten die Umlagerung der Moleküle erklären, u. um sie darzustellen, mufste mit überschüssigem Dichlorhydrin in hinreichender Menge gearbeitet werden. Vf. erhielt bei dem Vers. als Prodd. Allylalkohol, α-Epichlorhydrin u. unverändertes Epidichlorhydrin, während sich Propylen entwickelte u. in Brom aufgefangen wurde. Das Na nimmt also aus dem Dichlorhydrin ein Atom Chlor auf, macht den H des Hydroxyls frei u. bildet zunächst Epichlorhydrin, ein zweites Atom Na nimmt auch aus diesem das letzte Cl-Atom u. müfste unter Verdoppelung des Mol. das Dioxyd $C_6H_{10}O_2$ erzeugen, wenn nicht der nascierende H die Umwandlung in Allylalkohol bewirkte.

Läfst man auf Monochlorhydrin Na einwirken, so erhält man auf leichte Weise das *Glycid*:

$$CH_2OH-CHOH-CH_2Cl + Na = NaCl + H + CH_2OH-\underbrace{CH-CH_2}_{O}.$$

Vf. hat dies benutzt, um die Eigenschaften u. Rkk. des Glycids näher zu untersuchen. Chlorwasserstoff wird von Glycid aufgenommen, wobei Monochlorhydrin regeneriert wird. Mit krystallisierter Essigsäure verbindet sich das Glycid leicht, man erhält aber ein Gemenge von verschiedenen Acetinen, ebenso verhält sich Essigsäureanhydrid bei 100°, bei 170° entsteht hauptsächlich Triacetin. Es sind zwei Monacetine u. zwei Diacetine möglich. Bei der Einw. von Acetylchlorid entstehen isomere Chloracetine: $CH_2O.CO.CH_3-CHCl-CH_2OH$, K. 230°, und $CH_2Cl-CHO.CO.CH_3-CH_2OH$, K. 218°. Ersteres ist von HENRY, letzteres vom Vf. dargestellt worden. Es ist noch ein drittes möglich: $CH_2Cl-CHOH-CH_2O.CO.CH_3$, K. 240°, von REBOUL dargestellt.

Läßt man Na auf Chlordiacetin, $CH_2Cl-CH(O.CO.CH_3)-CH_2(O.CO.CH_3)$, auf Dichloracetin, $CH_2Cl-CH(O.CO.CH_3)-CH_2Cl$, oder auf Chloracetin, $CH_2(O.CO.CH_3)-CHCl-CH_2OH$, einwirken, so beobachtet man nur bei dem Dichloracetin Rk., wodurch Allylacetat entsteht. (An. [6.] **22**. 433—95. April.) SACHSSE.

Carl Hell u. **Christo Jordanoff**, *Über neue Derivate der Palmitinsäure.* Die Palmitinsäure wurde zunächst aus Palmöl gewonnen, durch Dest. unter niederem Druck gereinigt, besser aber aus janesischem Wachs (**88**. 1156 KRAFFT). Mit Br u. amorphem P entsteht *α-Brompalmitinsäure*, $C_{16}H_{31}BrO_2$, Schuppen aus Ligroin, F. 51,5—52°, unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., Lg., CS_2 u. Chlf., im unreinen Zustande emulgiert sie sich mit W., Äthylester, $C_{18}H_{35}BrO_2$, fl., K_{18}. 221,5°, K_{88}. 241,5°, u. geringer Zers. Aus *α*-Brompalmitinsäure entsteht durch alkoh. KHO, alkoh. NH_3 oder Anilin, bez. *α-Oxypalmitinsäure*, $C_{16}H_{32}O_3$, Schuppen aus A., F. 82—83°, ll. in A., Ä. etc.; $(C_{16}H_{31}O_3)_2Cu$, gelbgrüner Nd., $(C_{16}H_{31}O_3)_2Pb$, weißer Nd.; $(C_{16}H_{31}O_3)_2Ba$, kryst. Pulver, Acetylderivat, $C_{16}H_{31}O_3.CO.CH_3$, Schuppen aus A., F. 62,5°, ll. in Ä., weniger in A. etc.; *α-Amidopalmitinsäure*, $C_{16}H_{31}(NH_2)O_2$, kryst. Pulver, unl. in A., Ä., Bzl. etc., wl. in k., ll. in h. Eg.; *α-Anilidopalmitinsäure*, $C_{16}H_{31}(NH.C_6H_5)O_2$, F. 141—142°, wl. in A., besser in Ä. u. Bzl. *Palmitinsäureanilid*, $C_{22}H_{37}NO$, Nadeln aus A., F. 90,5°, ll. in A., sll. in Ä., Bzl., CS_2. (B. **24**. 936—43. 13/4. [1/4.] Stuttgart. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

Carl Hell u. **Christo Jordanoff**, *Über Cyanpalmitinsäure, Tetradekylmalonaminsäure u. Tetradekylmalonsäure.* Aus *α*-Brompalmitinsäure (s. vorst. Ref.) u. Cyankalium entsteht *α-Cyanpalmitinsäure*, $C_{17}H_{31}NO_2$, Blättchen aus Eg., F. 75—76°, bei der Verseifung mit alkohol. NaOH entsteht zunächst *Tetradekylmalonaminsäure*, $C_{14}H_{29}CH(COOH)CONH_2$, Blättchen aus h. A., unl. in Ä. u. W., ll. in h. A., bei weiterem Kochen die *Tetradekylmalonsäure*, $C_{14}H_{29}CH(COOH)_2$, F. 117—118°, kl. in Ä., unl. in W., ll. in h. A., $C_{17}H_{30}O_4Ag_2$, weißer Nd., $(C_{17}H_{30}O_4)_2Ca$, unl. in W., $(C_{17}H_{30}O_4)_2Zn$, kryst. Nd., $(C_{17}H_{30}O_4)_2Cd$, kryst. Nd.; $(C_{17}H_{30}O_4)_2Cu$, hellgrüner Nd. Beim Erhitzen spalten die Verbb. CO_2 ab unter Bildung von bez. Palmitonitril, Palmitinsäureamid und Palmitinsäure. (B. **24**. 987—93. 13/4. [3/4.] Stuttgart. Org. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

G. Massol, *Äthylmalonsäure.* VAN'T HOFF (**75**. 21) u. FREUND (**84**. 920) haben das äthylmalonsaure Kalium beschrieben, sind aber nicht im stande gewesen, den sauren Ä. daraus zu isolieren. Man erhält denselben, indem man die wss. Lsg. seines K-Salzes genau mit Schwefelsäure neutralisiert, bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume verdampft u. den Rückstand mit Ä. auszieht. Die äther. Lsg. wird abdestilliert, dann der freiwilligen Verdunstung überlassen. Man erhält zuerst einige Krystalle von Malonsäure, durch teilweise Verseifung entstanden, die man durch Dekantieren entfernt, dann eine sirupöse Fl. von schwach aromatischem Ge-

ruche, ll. in allen Lösungsmitteln. Formel $C_3H_3(C_2H_5)O_4$, D_0. 1,201, Refraktionsindex bei 22° für weißes Licht 1,333, für Natriumlicht 1,337. Die Lsg. in W. entwickelt etwas Wärme (0,60 Cal.), die Neutralisation mit Kali entwickelt +13,45 Cal. Man erhält das Kaliumäthylmalonat, $C_3H_2K(C_2H_5)O_4$, wenn man die genau mit Kali neutralisierte freie Säure verdampft. Das Salz ist in W. ll., Lösungswärme —0,65 Cal. Die Bildungswärme ist nach:

$$C_3H_3(C_2H_5)O_4 \text{ flüssig} + KOH \text{ fest} = C_3H_2K(C_2H_5)O_4 \text{ fest} + H_2O \text{ fest} +28{,}6 \text{ Cal.},$$

wenig abweichend von der Bildungswärme des sauren K-Malonats (+27,5), aber viel höher, als die Bildungswärme des neutralen Malonats aus dem sauren wasserfreien K-Malonat u. Kali. (Cr. **112**. 734—35. [6/4*.].) SACHSSE.

H. N. Stokes, *Über die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Kieselsäureäther u. deren Chlorderivate.* Vf. hoffte (!) aus dem Trichlorhydrin des Orthokieselsäureäthers, $SiCl_3.OC_2H_5$, durch $POCl_3$ das Siliciumoxychlorid, Si_2OCl_6, nach:

$$3SiCl_3.OC_2H_5 + POCl_3 = (SiCl_3O)_3PO + 3C_2H_5Cl,$$
$$2(SiCl_3O)_3PO = 3Si_2OCl_6 + P_2O_5.$$

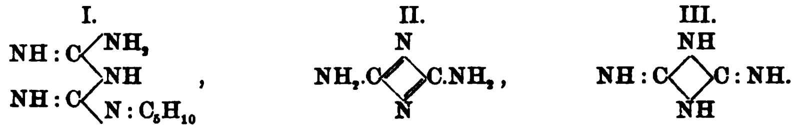
zu erhalten.

Neben C_2H_5Cl u. $SiCl_4$ entsteht ein amorpher Körper, ll. in A. u. W., welchen Vf. für Silicophosphorsäurechlorid hält oder vielmehr für Silicopyrophosphorsäurechlorid. Eine Analyse ist nicht mitgeteilt, wohl aber Konstitutionsformeln. Dieselbe Verb. entsteht durch $POCl_3$ aus dem Mono- und Dichlorhydrin des Orthokieselsäureäthers u. aus diesem selbst, ein anderes Silicophosphorsäurechlorid entsteht aus $POCl_3$ u. Dikieselsäurehexaäthyläther, $Si_2O(OC_2H_5)_6$. (B. **24**. 933—36. 13/4. [25/3.] Washington. Lab. d. U.-S. Geol. SURVEY.) WAGNER.

O. Pohl, *Uransalze und Esterifikation.* Vf. untersuchte die Esterifikation mittels Dissociation von Uransalzen im Lichte. Amylalkohol gab mit salpetersaurem Uran im Lichte bei gewöhnlicher Temperatur Valeraldehyd, freie Valeriansäure, Amylvalerat, Amylnitrat u. einen schmierigen dunkelbraunen Nd., der außer Reduktionsprodd. des Uransalzes noch valeriansaure Salze von Uranoxyden enthielt. Ganz ähnlich verlief der Prozeß mit Methyl- u. mit Äthylalkohol. Noch interessanter ist die intramolekulare Oxydation, die in einem Sammlungspräparate von Amylnitrit eintrat, worin sich im Lichte wohlriechende Ester der Valeriansäure gebildet haben. In allen diesen Fällen hat man es nur mit der Oxydation zu thun. Auffallend ist dabei das Auftreten so großer Mengen freier Substanz. Isobuttersäure wurde von Urannitrat nicht oxydiert u. nur das ganze Salz gelöst. — Kryst. Uranacetat gab mit Äthylalkohol bei gewöhnlicher Temp. im Lichte eine am Auftreten eines lichtgelben Nd. kenntliche Reduktion. Beim Destillieren entwich Acetaldehyd, freie Essigsäure u. Äthylacetat. Es trat hier Dissociation ein, die Essigsäure esterifizierte sich (nach Ergänzung des Dissociationsrestes $C_2H_3O_2$ mit Krystallwasser zu freier S.) teils als solche, teilweise im Entstehungszustande mit A.; erst weiterhin wurde unter Mitwirkung des Lichtes der A. durch die Uranoxyde zu Acetaldehyd oxydiert. Auch mit Amylalkohol zeigte Uranacetat eine Esterifikation, doch nicht unter gleichzeitiger Aldehydbildung, vielmehr unter Oxydation zu freier S., so daß beide Ester erhalten wurden. Die Uransalze mit organ. Substanz zersetzt sich also am Lichte, der saure Rest führt seinerseits seine Rkk. durch, während der Sauerstoff allein die organ. Substanz oxydiert. Vf. untersucht noch die Oxydationsvorgänge mit organ. Eisen- u. Uransalzen bei Ggw. von Terpenen. (LCh. **14**. 104—5. RAYMAN's organ. Lab. d. techn. Hochsch. Prag.) JANEČEK.

Eug. Bamberger u. **L. Seeberger**, *Beiträge zur Kenntnis des Dicyandiamids.* Vff. haben aus Dicyandiamid u. Piperidin das *Piperidylbiguanid* (I) erhalten, dessen

Entstehung mit der Formel (II) des Dicyandiamids nicht in Einklang zu bringen ist. Ein Beweis gegen diese Formel (II) liegt aber deshalb nicht vor, weil die Verb. in diesem Falle im Sinne der tautomeren Formel (III) reagiert haben kann. Vff. halten



übrigens die Cyanguanidinformel NH : C(NH_2)NH.CN für wahrscheinlicher. *Dicyandiamid*, rhombisch, 0,9980 : 1 : 0,6875 (nach DE NEUFVILLE); *Piperylbiguanid*, $C_7H_{15}N_5$, Nadeln, F. 163°, ll. in W., Chlf., wl. in NaOH, Ä., Bzl., l. in sd. A.; $C_7H_{15}N_5.2HCl$, Nädelchen aus A. durch Ä., F. 217°, $C_7H_{15}N.H_2SO_4$, Nädelchen aus W. durch A., F. 173°, unter Zers., $(C_7H_{15}N_5)_2.H_2SO_4$, Prismen aus A., F. 219°, ll. in W. u. A.; $C_7H_{15}N_5.H_2PtCl_6$, rhomboedrische, orangerote Prismen, F. 252° u. Zers., ll. in W., $C_7H_{15}N_5.HCl.HAuCl_4$, goldgelbe Prismen; *Piperylbiguanidkupfer* $(C_7H_{14}N_5)_2Cu$, entsteht bei Mischung von 1 g Dicyandiamid, 1,47 g $CuSO_4$ + 5 aq., 1,76 g Piperidin u. 9 g W., rosenrotes Krystallpulver, swl. in k. W., leichter in sd. W., unl. in Lg., Bzl., Ä., zll. in sd. A., Aceton und besonders in sd. Amyl-A., wl. in Chloroform, $(C_7H_{14}N_5)_2Cu.H_2SO_4$, hellrote Nadeln aus sd. W., wird durch sd. W. z. Teil in CuO und Piperylbiguanid zersetzt. (B. **24.** 899—907. [23/3.] München. Lab. d. Akad. d. Wissenschaft.) WAGNER.

F. Emich, *Notizen über das Guanidin.* (Vgl. **90.** I. 659.) Zur Erkennung des Guanidins u. auch zur angenäherten quantitativen Bestimmung desselben eignet sich am besten die Untersuchung des Pikrates; dasselbe entsteht sofort auf Zusatz wss. Pikrinsäure zu Guanidinsalzlösungen als in k. W. wl. Nd. der Zus. $CH_5N_3.C_6H_2OH(NO_2)_3$; der Körper schm. noch nicht bei 280° u. ein Teil davon erfordert 2630 Teile W. Bei mkr. Unters. weist der Körper sehr charakteristische Formen auf (Fig. 65), die sich auf die Form *a* zurückführen lassen, in welcher das punktierte Kreuz die Auslöschungsrichtungen darstellt. Um die Formen gut zu erhalten, krystallisiert man am besten den Nd. mehrmals aus W. um.

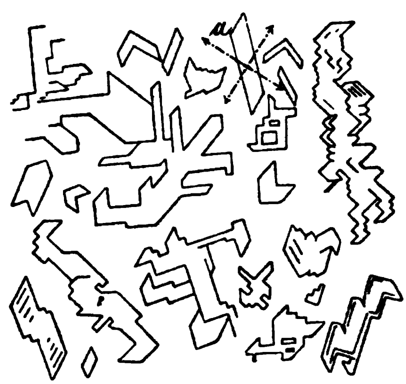


Fig. 65.

Mit *Natriumhypobromit* entwickelt Guanidin zwei Drittel seines Stickstoffes als Gas u. es findet dabei wahrscheinlich die Rk. statt:

$$C\begin{cases}NH_2\\NH\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix} = OCNH + 2H_2O + N_2.$$

Durch Schimmelpilze oder Zusatz von faulendem Harn wird in Lsgg. von Guanidincarbonat keine Fäulnis oder Zers. hervorgerufen; kräftige antiseptische Wirkk. besitzt der Körper, der für höhere Tiere ein heftiges Gift ist, nicht. (MCh. **12.** 23 bis 28. [22/1.*]; Graz. Lab. d. techn. Hochschule.) BODLÄNDER.

W. Vaubel, *Zur Frage der Konstitution des Benzolringes u. verwandter Ringe.* Abweichend von den bisherigen Anschauungen über die Konstitution des C_6H_6 denkt

sich Vf. die C-Tetraëder konzentrisch angeordnet (Fig. 66) u. nimmt aufserdem an, dafs die C-Atome, die in der Figur auf die Fläche des Papieres projiziert sind, abwechselnd mit der Spitze nach der einen Seite (senkrecht auf die Fläche des Papieres) und nach der anderen Seite zeigen. Letztere werden durch die voll ausgezogenen Linien in den die Basis der Tetraëder bildenden Dreiecken, erstere durch die punktierten Linien bezeichnet. Die sechs Tetraëder stofsen mit den Seitenwinkeln von je 60° zusammen; ihre Grundflächen werden in einer Ebene angeordnet gedacht u. nehmen deshalb vollständig die Fläche ein, d. h. einen Winkel von 360°. Die obige Konstitutionsformel erklärt in zwangloser Weise viele Rkk., z. B.: Bei Übergang des C_6H_6 in $C_6H_6.H_6$ drehen sich nach Annahme Vf's. die C-Atome um die das Sechseck einschliefsenden Kanten. Beim Nitrieren von C_6H_5OH entstehen bekanntlich nur o- u. p-Nitrophenol, die NO_2-Gruppe tritt also in beiden Fällen nicht auf derselben Seite des C_6H_6-Kernes an. — Eingehendere Betrachtungen über diesen Gegenstand stellt Vf. in Aussicht. (ChZ. **15**. 475.) HEFELMANN.

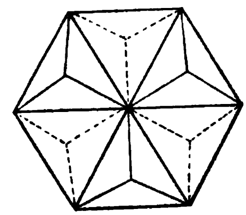


Fig. 66.

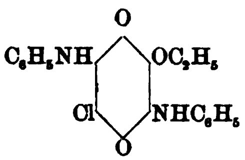
Richard Meyer, *Zur Geschichte des Cymols* (vgl. **91**. I. 618). Vf. hat nie versucht, die Angaben JACOBSEN's zu prüfen, da er an ihnen nicht zweifelte. Zwischen seinen u. WIDMAN's Angaben besteht übrigens nur die Differenz, dafs W. für das Ba-Salz der p-i-Propyltoluolsulfosäure 3 Mol. H_2O fand, M. u. J. aber nur 1 Mol.

Wenn Cymol nicht n-Propyl, sondern i-Propyl enthält, so fällt damit die einzige scheinbare Ausnahme von der Regel, dafs nur tertiäre Wasserstoffatome zu Hydroxyl oxydiert werden können. (B. **24**. 970—71. 13/4. [23/3.] Braunschweig. Labor. der techn. Hochsch.) WAGNER.

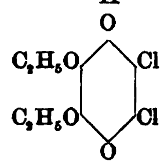
Th. Zincke, *Über die Einwirkung von Chlor auf Phenole. Über die Einwirkung von Chlor auf Resorcin von Th. Zincke u. S. Rabinowitsch.* (Forts. von **91**. I. 446.) *Heptachlor-m-diketo-R-hexylen*, $C_6Cl_7HO_2$, F. etwa 50°, K_{25}. 170—175°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf.; Chlor u. Brom bei Ggw. von W., erzeugen *Trichloracetylpentachlorbuttersäure*, $CCl_3.CO.CCl_2.CHCl.CCl_2.COOH$, Nadeln aus h. Bzl., F. 139—140°, ll. in A., Ä., h. Bzl., wl. in Bzn. (Methylester, $C_7H_4Cl_8O_3$, Blättchen aus verd. Essigs., F. 68°, ll. in A., Ä., Chlf., wl. in Bzl. u. Bzn.), bez. *Dichlorbromacetylpentachlorbuttersäure*, $CCl_2Br.CO.CCl_2.CHCl.CCl_2.COOH$, Prismen aus h. Bzl., F. 149°, ll. in Ä. u. A., wl. in Bzn. Beim Erhitzen mit W. wird die Trichloracetylpentachlorbuttersäure zersetzt nach $C_6H_2Cl_8O_3 + H_2O = C_5Cl_4O_2 + CO_2 + 4HCl$ zu *Tetrachlordiketo-R-penten*, rhomb. Tafeln aus Bzn., F. 75—76°, leicht flüchtig, kl. in W., ll. in Ä., A., Bzl. u. h. Bzn., Alkali wandelt es in *α-β-Dichlorakrylsäure* um, $CClH:CCl.COOH$, Nadeln, F. 87—88°, ll. in W., A., Ä., $(C_3HCl_2O_2)_2Ba + H_2O$, rhombische Blättchen, l. in viel h. A., $C_3HCl_2O_2Ag$, Nadeln, l. in h. W., identisch mit der S. aus Dichlormaleïnimid, daneben entsteht Dichloressigsäure; NH_3, wirkt auf die Bzllsg. des Diketons unter Bildung des Amids $CCl_2H.CO.CCl:CCl.CONH_2$ (?), Prismen aus Ä.-Bzn., F. 190°, ll. in A. u. Ä., weniger in Bzn. u. Bzl., Anilin auf die Eglsg. des Diketons unter Bildung des Anilids $CCl_2H.CO.CCl:CCl.CONH.C_6H_5$(?), Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 162°. In alkoh. Lsg. entsteht aus dem Diketon u. Anilin die Verb. $C_{11}Cl_3O_2H_6N$, gelbe Nadeln aus h. A., F. 143°, ll. in Ä. u. Chlf., wl. in Bzl., Bzn. u. k. A. Die Einwirkung von PCl_5 auf das Diketon liefert ein Öl, C_5Cl_8O K_{25-40}. 165—170°, vielleicht $\begin{matrix}CCl_2-CCl_2\\ CCl_2-CCl_2\end{matrix}\!>\!CO$, doch spricht gegen diese Formel die Beständigkeit gegen Alkali u. die Bildung von Perchloräthan u. einer Verb. C_3Cl_4O durch weitere Einw. von PCl_5. (B. **24**. 912—23. 13/4. [25/3.] Marburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

F. Kehrmann, *Über die Einwirkung von Alkalien und Aminen auf halogensubstituierte Chinone.* Nach den erneuten Unterss. des Vfs. über die Einw. von Kaliumalkoholaten auf Chloranil (**90**. I. 24) ist bei der erhaltenen α- u. β-Reihe der Dichlordiäthoxychinone nicht geometrische, sondern Strukturisomerie vorhanden. Die damals (**90**. I. 24) vermeintliche Beobachtung, daſs die Chinone der β-Reihe mittels $SnCl_2$ u. HCl teilweise in die Hydrochinone der α-Reihe übergeführt werden, erwies sich als ein Irrtum, dadurch verursacht, daſs das zur Reduktion benutzte Präparat noch etwas α-Chinonäther enthielt. — Zur Reindarstellung von *Chloräthoxydianilidochinon* (I) (F. 232—233°, stahlblaue Nadeln aus sd. Eg., ll. in alkoh. Kali, l. in sd. A., Eg., Bzl., unl. in W., wss. Kali; Lsg. in konz. H_2SO_4 violett) kann das direkt erhaltene Gemisch von β-Äthylchinonäther mit dem α-Äther verwendet werden, und zwar wird dasselbe in A. gelöst, mit Anilin zunächst in der Kälte, dann in der Siedehitze behandelt, das gebildete Chloranilanilid entfernt u. schlieſslich der Körper aus A. u. Bzl. gewonnen. Es wird hierbei eine Äthoxylgruppe u. ein Chloratom des β-Äthers (II) oder (III) durch Anilin verdrängt, was dafür spricht, daſs in dem β-Ä. die Äthylgruppen u. damit auch die Chloratome nicht in p-Stellung stehen:

I

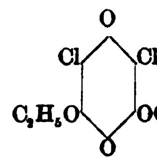


II



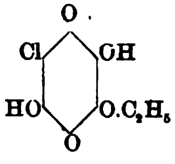
oder

III

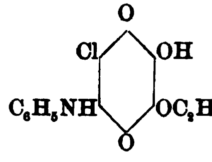


Die β-Chinonäther leiten sich daher höchst wahrscheinlich von der bisher unbekannten o- oder weniger wahrscheinlich m-Chloranilsäure ab. Aus den β-Äthern, entsprechend dem Verhalten der p-Chloranilsäure, eine Isochloranilsäure mittels Kalilauge (Erhitzen zum Sieden) zu erhalten, gelang nicht, indem hierbei Chloräthoxy-p-dioxychinon (IV) (F. 168—170°, schokoladenbraune Blätter aus Bzl., Nadeln durch Sublimation, dunkelbraune, rhomboëdrische Tafeln aus konz. alkal. Lsg. mittels HCl, ll. in A., Ä.) entsteht:

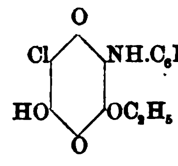
IV



V



oder



Letzteres bildet sehr ll. Alkalisalze (graugrüne Nadeln), unl. Barium- u. Silbersalze (dunkelviolette Ndd.), wl. Anilinsalz (violette, rhombische Täfelchen). Überschüssiges Anilin führt die alkoh. Chinonlsg. beim Eindampfen in Anilidooxychloräthoxychinon (V) (F. unscharf gegen 180°, dunkelblaue Nadeln mit stahlblauem Reflex aus 50%ig. A., l. in verd. Ammoniakfl.) u. in ein Dianilid (grünes Krystallpulver, unl. in sehr verd. Ammoniakfl.) über. — Beim Versetzen des β-Äthyläthers (alkoh. Lsg.) mit überschüssigem Dimethylamin resultiert Tetramethyldiamidochloräthoxychinon (VI) (F. 90—91°, dunkelbraungrüne Nadeln aus verd. A.); Monomethylamin erzeugt hierbei Dimethyldiamidochloräthoxychinon (VI) (F. 210° unter Zers., bräunlichgrüne Blättchen. swl. in sd. A., unl. in W.). Mit alkoh. Ammoniak reagiert eine konz. alkoh. Lsg. des β-Chinonäthers unter Bild. von jedenfalls Diamidochloräthoxychinon (dunkelviolette Nadeln). — Die früher (**90**. I. 24) beschriebenen Äther der Chloranilsäure geben mit den zugehörigen Hydrochinonen folgende Chinhydrone:

a. Tetrachlortetramethoxychinhydron (rubinrote Tafeln u. Säulen mit schwach grünem Metallglanze aus sd. A.-Eg.), erhalten aus Chloranilsäuredimethyläther u. Hydrochloranilsäuredimethyläther (gleiche Mol.); b. Tetrachlortetráthoxychinhydron (dunkelblutrote, nicht metallglänzende Nadeln), erhalten analog aus den Äthyläthern, wegen der leichten Spaltbarkeit in ihre Komponenten nur aus kalten Lsgg. erhältlich. (Jpr. [2.] **43**. 260—67. 5/3. [Jan.] Aachen. Anorg. Lab. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

J. N. Barzilowsky, *Über die Einwirkung von Aldehyden auf Azoverbindungen.* In Forts. seiner Unterss. (**90**. I. 426) hat Vf. gefunden, dafs die Rk. zwischen den drei isomeren Nitrobenzaldehyden u. Azobenzol ganz analog wie bei der Einw. des letzteren auf Benzaldehyd verläuft. Bei Ggw. von $ZnCl_2$ entstehen durch Substitution des Wasserstoffes in NH_2 mit $[C_6H_4(NO_2).CH]''$ Benzidinderivate; bei Abwesenheit von $ZnCl_2$ wurde mit p-Nitrobenzaldehyd ein Körper der Zusammensetzung $C_6H_5N—CH.C_6H_4(NO_2)$ erhalten. (Ž. **22**. I. 517. 1. [13/11.*].) JANEČEK.

(Beide Atome, N und CH, sind mit einem O-Atom verbunden: $C_6H_5N—CH.C_6H_4(NO_2)$ über O.)

H. v. Pechmann, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetondicarbonsäureäther.* Acetondicarbonsäure geht durch salpetrige Säure in Dinitrosoaceton über (**88**. 1527), ihr Äther liefert nicht den erwarteten Dinitrosoacetondicarbonsäureäther, sondern je nach der Wahl des nitrosierenden Mittels Verbb. mit 1 Atom N (bei Anwendung von N_2O_3 oder Amylnitrit u. HCl) oder mit 2 Atomen N (bei Anwendung von roter HNO_3 oder Amylnitrit u. Natriumalkoholat). Die Verbb. mit 2 Atomen N werden später beschrieben, die mit 1 Atom N sind Isoxazole, welche nach:

I: $COO.C_2H_5.C(:NOH).CO.CH_2.COO.C_2H_5$ ⟶ II: $COO.C_2H_5.C(:NOH).C(OH):CH.COO.C_2H_5$

⟶ III: $COO.C_2H_5.C.CH(OH)—CH.COO.C_2H_5$ (N——O) ⟶ IV: $COO.C_2H_5.C.C(OH):C.COO.C_2H_5$ (N——O)

entstehen.

Der Vorgang erinnert an die Isoxalbild. aus 1-3-Diketonen durch Hydroxylamin (**88**. 743). *Mononitrosoacetondicarbonsäureäther* (s. o. I.), gelbl. Öl, nl. in W. u. Lg., sonst l.; *Oxyisoxazoldicarbonsäureäther* (s. o. IV.), Nadeln aus verd. A., F. 104—105°, l. in sd. W., ll. in A., Ä., Eg., Chlf., Bzl., wl. in sd. Lg., giebt mit Acetanhydrid das Acetat $C_{11}H_{13}NO_7$, Nadeln aus verd. A., F. 42°, mit Alkali die *Oxyisoxazoldicarbonsäure,* $C_5H_3NO_6 + 2H_2O$, Prismen aus W., F. 183—184° (rasch erhitzt) u. 176—177° (langsam erhitzt), ll. in W. u. A., wl. in Ä., nl. in Chlf. u. Bzl., $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. rot, ebenso die alkoh. des Äthers, $C_5H_2Na.NO_6 + 2H_2O$, Nadeln aus h. W., $C_5HAg_2NO_6$, kryst. Nd. *Methoxyisoxazoldicarbonsäure,* $C_6H_5NO_6 + H_2O$, Nädelchen aus einem Gemische von Essigäther u. Lg., F. 157—158°, sll. in W. etc., $C_6H_4Na.NO_6 + 2H_2O$, Säulen aus h. W., wl. in W., $C_6H_3Ag_2NO_6$, farbloser Nd. Konz. HNO_3 oxydiert den Isoxazoldicarbonsäureäther zu *Mesoxaläthersäure,* welche als Hydrazon isoliert wird, $COOH.C(COO.C_2H_5):N.NH.C_6H_5$, schwefelgelbe Nadeln aus verd. A., F. 115°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., weniger in Lg., und zu Phenylhydrazonmesoxalsäure verseift wird. Die Oxydation kann statt durch Salpetersäure auch durch Br bewirkt werden, stets entsteht als Nebenprod. Blausäure, wonach es wahrscheinlich ist, dafs die Oxydation nach:

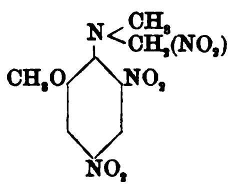
$COO.C_2H_5.C—\,\vdots\,—C(OH):C.COO.C_2H_5$ (N—⋮———O)

verläuft. (B. **24**. 857—67. 13/4. [18/3.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WAGNER.

Robert Otto u. **Julius Tröger**, *Zur Kenntnis des Äthylsulfonacetons und Diäthylsulfonacetons.* Vff. haben das *Monäthylsulfonaceton*, $CH_3SO_2C_2H_5.CO.CH_3$ (OTTO u. OTTO **88.** 178) untersucht, dasselbe verhält sich wie die a. a. O. beschriebenen aromatischen Sulfone. Es entsteht aus Chloraceton u. äthylsulfinsaurem Na, vereinigt sich mit Natriumdisulfit u. mit Hydroxylamin etc. Brom bildet eine bei 80° schm. Verb. $CH_2.SO_2.C_2H_5.CO.CH_2Br$, welche mit äthylsulfinsaurem Na das *s-Diäthylsulfondimethylketon*, $CO(CH_2SO_2C_2H_5)_2$, liefert, Blättchen, F. 119°, ll. in W. u. A., wl. in Ä. u. Bzl. Diese Verb. verhält sich ganz wie entsprechende Phenylverb. *Phenylsulfonaceton*, ist physiologisch nicht wirksam. (B. **24.** 868—70. 13/4. [19/3.] Braunschweig. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

E. Grimaux u. **L. Lefèvre**, *Nitroderivate des Dimethyl-o-anisidins.* Das *Mononitroderivat*, $C_6H_3.N(CH_3)_2{}^1NO_2{}^4OCH_3{}^6$, erhält man am einfachsten, wenn man 1 Tl. der Base in 10 Tln. Schwefelsäure, die mit 10 Tln. W. verd. ist, auflöst u. nach u. nach 3,2 Tle. Natriumnitrit in 60 Tln. W. gel. hinzusetzt. Die Fl. füllt sich mit gelben, kleinen Krystallen, die man durch Umkrystallisieren aus sd. A. reinigt. Dieselben schm. bei 99° u. sind in k. A. wl., in sd. A. ll. Durch Reduktion mittels Zink u. Salzsäure erhält man eine krystallisierende Base, deren farblose Nadeln sich leicht an der Luft rötlich färben u. bei 83° schm. Erhitzt man das Nitroderivat 5 Minuten mit 20% seines Gewichtes gewöhnlicher Salpetersäure, so erhält man einen bei 118—119° schm. Körper, welcher ein nitriertes Nitrosamin des Dimethyl-o-anisidins ist.

Das *Trinitroderivat*, $C_6H_2.NCH_3.CH_2(NO_2).NO_2.NO_2.OCH_3$, erhält man, indem man das Dimethyl-o-anisidin mit gewöhnlicher Salpetersäure bis zum Auftreten roter Dämpfe erhitzt u. dann sofort mit W. fällt. Es bildet Prismen, die zu farnkrautähnlichen Blättchen vereinigt u. farblos sind u. bei 135° schm. Durch Einw. von Kali läfst sich beweisen, dafs von den drei Nitrogruppen nur zwei an dem Benzolkerne hängen, denn beim Kochen damit entweichen ammoniakalische Dämpfe und man erhält Dinitroguajakol, $C_6H_2(OCH_3)(OH)(NO_2)_2$, F. 121—122°. Diese Spaltung zeigt auch die Stellung der NO_2-Gruppen in dem Kerne an. Da von ROMBURGH gezeigt hat, dafs die Di-o-Derivate oder o- u. p-Derivate der aromatischen Säuren die einzigen sind, welche sich mit Kali in Phenole umwandeln, so mufs man dem Trinitroderivate die nebenstehende Formel geben.



Kocht man das Trinitroderivat mit gewöhnlicher Salpetersäure bis zum Aufhören der roten Dämpfe, so erhält man das *Monomethyltrinitro-o-anisidin*, $C_6H_2.NCH_3.NO_2.NO_2.NO_2.OCH_3$. Dasselbe bildet fast farblose Nadeln, die bei 118—119° schm. Beim Erhitzen mit wss. Kali entwickeln sich ammoniakalische Dämpfe u. man erhält quantitativ Dinitroguajakol. Nach der Analyse u. nach dieser Umsetzung hat die Verb. dieselbe Strukturformel, wie sie oben angegeben wurde, nur dafs die $N{<}^{CH_3}_{CH_2(NO_2)}$-Gruppe ersetzt ist durch $N{<}^{CH_3}_{NO_2}$. (Cr. **112.** 727—30. [6/4.*].) SACHSSE.

Ferd. Tiemann, *Über Amidoxime aus disubstituierten Oxalendiamidinen und phenolhydroxylierte Benzenylamidoxime.* Hydroxylamin wirkt auf die Additionsprodukte von aromatischen Monaminen an Cyan unter Bildung von Oxalendiamidoxim (I) u. unter gewissen Bedingungen von monosubstituiertem Oxalendiamidoxim (II) (direktes Reaktionsprod.):

I. $\begin{matrix}HON\\H_2N\end{matrix}{>}C.C{<}\begin{matrix}NOH\\NH_2\end{matrix}$ II. $\begin{matrix}HON\\RHN\end{matrix}{>}C.C{<}\begin{matrix}NOH\\NH_2\end{matrix}$.

Obigen Additionsprodd. können folgende drei Formeln zugeschrieben werden:

III $\frac{RHN}{HN}\!>\!C.C\!<\!\frac{NHR}{NH}$ IV $\frac{RHN}{HN}\!>\!C.C\!<\!\frac{NH_2}{NR}$ V $\frac{H_2N}{RN}\!>\!C.C\!<\!\frac{NH_2}{NR}$.

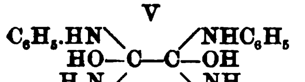
Die Bild. von Oxalendiamidoxim aus denselben spricht für Formel (V), das Auftreten des monosubstituierten Prod. (s. o. II) für Formel (IV), u. schließlich die Bild. der nämlichen disubstituierten Oxalendiamidine wie bei der Addition von aromatischen Monaminen an Cyan für Formel (III). Die Unterss. von D. VORLÄNDER (s. folg. Abh.) ergaben nun, daß hier dreifache Tautomerie vorliegt, daß also diese Verbb. unter geeigneten Bedingungen im Sinne aller drei Formeln reagieren. Von den von VORLÄNDER beschriebenen Derivaten des Oxalendiamidoxims erscheint das Oxalenmono-p-tolylamidinamidoxim, $(C_7H_7HN)(HN)C-C(NH_2)(NOH)$, besonders bemerkenswert. Von den Amidinen u. Amidoximen der Oxalsäure werden sich wahrscheinlich ohne große Schwierigkeiten stereochemisch Isomere isolieren lassen. Schließlich weist Vf. auf die Arbeiten von AUG. CLEMM u. WERNER KRONE (folg. Abh.) über m- u. p-Oxybenzenylamidoxim hin. (B. **24**. 801—3. 13/4. [9/2.] Berlin. Univ.-Lab. Nr. 817.) WACHTER.

D. Vorländer, *Zur Konstitution der disubstituierten Oxalendiamidine.* Die Additionsprodd. des Cyans an aromatische Basen (Anilin, Toluidin etc.) sind substituierte Amidine. Sie stehen zu dem von PINNER (B. **16**. 1657) dargestellten Oxamidin (I) (Oxalendiamidin) in naher Beziehung, u. werden entsprechend dem von TIEMANN (**89**. II. 687) für das Amidoxim der Oxalsäure (II) vorgeschlagenen Namen *Oxalendiamidoxim* bezeichnet.

I	II	III	IV.
$H_2N.C:NH$	$H_2N.C:NOH$	$C_6H_5.HN.C:NH$	$H_4C_6<\frac{NH.C:NH}{NH.C:NH}$
$H_2N-C:NH$	$H_2N.C:NOH$	$C_6H_5.HN.C:NH$	

Von Verbb. des Cyans mit Monaminen u. Diaminen erscheinen z. B. das Cyananilin als Oxalendiphenyldiamidin (III), das Cyan-o-phenylendiamidin als Oxalen-o-phenylendiamidin (IV). Die Darst. der substituierten Amidine der Oxalsäure geschieht 1. durch Anlagerung der Aminbasen an Cyan (scheinbar besonders befähigt hierzu: p-Monobromanilin, m-Nitroanilin, o-, m- u. p-Toluidin, Xylidin, Cumidin, Benzylamin); 2. durch Einw. der Aminbasen auf Oxaldiimidodiäthyläther: z. B. *Oxalendi-p-tolyldiamidin*, $C_{16}H_{18}N_4$ (Z. 222°, F. 230°, vierseitige Blättchen aus sd. A.), erhalten mittels p-Toluidin u. Oxalimidoäther, identisch mit dem aus Cyan u. p-Toluidin entstehenden Cyan-p-toluidin; *Oxalendibenzyldiamidin* (Cyanbenzylamin), $C_{16}H_{18}N_4$ (F. 150°, weiße Nadeln aus verd. A.), mittels überschüssigem Benzylamin u. Oxalimidoäther durch Erhitzen (100—120°, 25 Min.), identisch mit dem aus Cyan u. Benzylamin erhaltenen Körper. — Durch verd. *Salzsäure* werden die substituierten Amidine der Oxalsäure zers., u. zwar entstehen nach A. W. HOFMANN hierbei aus Cyananilin die Prodd.: Oxanilid, Oxamid, Monophenyloxamid, Salmiak und salzs. Anilin, welche durch Zerfall (in dreierlei Weise) eines hypothetischen Zwischenprod. (V) resultieren können:

V



Zerfall: 1. $C_6H_5.NH.CO.CO.NHC_6H_5 + 2NH_3$
2. $H_2N.CO.CO.NH_2 + 2C_6H_5NH_2$
3. $H_2N.CO.CO.NHC_6H_5 + NH_3 + C_6H_5NH_2$.

Ebenso verhalten sich die drei isomeren Cyantoluidine u. das Cyanbenzylamin (STRAKOSCH, B. **5**. 693). — Bei Einw. (150—160°) von *Schwefelwasserstoff* auf Cyan-p-toluidin entstand ein braunes Harz. — Durch Erhitzen von Oxalendiphenyldiamidin

(Cyananilin) mit Schwefelkohlenstoff bildeten sich Schwefelwasserstoff, Phenylsenföl u. Rhodanwasserstoff, ebenso bei Anwendung von Oxalendi-p-tolyldiamin (Cyan-p-toluidin): Rhodanwasserstoff u. p-Tolylsenföl. — Hinsichtlich des Verhaltens gegen Hydroxylamin fand Vf. folgendes: 1. Oxalendi-p-tolyldiamidin (Cyan-p-toluidin) und Hydroxylaminchlorhydrat geben Oxalendiamidoxim, salzsaures p-Toluidin u. *Oxalenmono-p-tolyldiamidoxim* (VI) (F. 175°, weiſse Blättchen aus sd. W.). *Freies* Hydroxylamin wirkt nicht ein. Wird daher die Einw. des Hydroxylaminchlorhydrates durch Zusatz von Soda unterbrochen, so entsteht als Prod. *Oxalenmono-p-tolylamidinamidoxim* (VII) (F. 147—148°, silberglänzende Blättchen aus sd. W.), das beim Behandeln mit Hydroxylaminchlorhydrat in die Verb. (VI) u. in Oxalendiamidoxim (Hauptprod.) übergeht.

$$\begin{array}{ccc} \text{VI} & \qquad & \text{VII} \\ \mathrm{HON:C{-}NHC_7H_7} & & \mathrm{C_7H_7.HN.C:NH} \\ \mathrm{HON:C{-}NH_2} & & \mathrm{H_2N.C:NOH} \end{array}$$

Oxalendibenzyldiamidin (Cyanbenzylamin) liefert mit Hydroxylaminchlorhydrat ebenfalls *Oxalendiamidoxim*. — Derivate des Oxalendiamidoxims: 1. *Oxalendihydrazoximdiäthyliden*, $C_6H_{10}N_4O_2$ (F. 198°, weiſse Nadeln aus sd. Bzl.), erhalten mittels Acetaldehyd; 2. *Chloraloxalendiamidoxim*, $C_6H_6N_4O_4Cl_6$ (F. 196—197°, glänzende Blättchen aus verd. Eg.) mittels überschüssigem Chloral (Kochen). — *Dibenzoylderivat des Oxalenmono-p-tolyldiamidoxims*, $C_{23}H_{20}N_4O_4$ (F. 193—194°, weiſse Nadeln, l. in A., Bzl.), mittels Benzoylchlorid bei gelindem Erwärmen. — *Derivate des Oxalenmono-p-tolylamidinamidoxims:* 1. *Chlorhydrat*, $C_9H_{13}N_4OCl$ (flockige Nadeln); 2. *Äthyläther*, $C_{11}H_{16}N_4O$ (F. 132—133°, glänzende Blättchen aus wss. A.), mittels C_2H_5J u. $NaOC_2H_5$; 3. *Benzyläther*, $C_{16}H_{18}N_4O$ (F. 165°, Nadeln aus h. A.), mittels Benzylchlorid u. Natriumalkoholat. — Hinsichtlich der Konstitution der Amidine der Oxalsäure giebt es drei Atomgruppierungen, u. zwar befinden sich die Radikale A in der α-Stellung, B in der α-β-Stellung, C in der β-Stellung:

$$\begin{array}{ccccc} \text{A} & \qquad & \text{B} & \qquad & \text{C} \\ \mathrm{RHN.C:NH} & & \mathrm{RHN.C:NH} & & \mathrm{H_2N.C:NR} \\ \mathrm{RHN.C:NH} & & \mathrm{H_2N.C:NR} & & \mathrm{H_2N.C:NR} \end{array}$$

Die Bild. der Oxalendiamidine aus dem Oxalimidoäther spricht für die Formel A:

$$\begin{array}{l}\mathrm{HN:C.OC_2H_5}\\ \mathrm{HN:C.OC_2H_5}\end{array} + 2\,\mathrm{NH_2R} = \begin{array}{l}\mathrm{HN:C.NHR}\\ \mathrm{HN:C.NHR}\end{array} + 2\,\mathrm{C_2H_5OH}.$$

Die Abspaltung von Rhodanwasserstoff u. Senföl bei Einw. von CS_2 auf die Amidine wird durch die Formel B erklärt:

$$\mathrm{{}^{RHN}_{HN}\!\!>\!C{-}C\!<\!{}^{NH_2}_{NR}} + 2\,\mathrm{CS_2} = \mathrm{SC\!\!<\!{}^{RHN}_{HN}\!\!>\!\!S\!\!>\!C{-}C\!<\!\!S\!\!<\!{}^{NH_2}_{NR}\!\!>\!CS}.$$

hypothet. Zwischenprod.

$$= \mathrm{CNSH} + \mathrm{CSNR} + \mathrm{{}^{RHN}_{S}\!\!>\!C{-}C\!<\!{}^{NH_2}_{S}}.$$

Das gleichzeitige Auftreten von Rhodanwasserstoff u. eines Senföles lieſse sich aber auch nach Formel A erklären, da Versuche zeigten, daſs Dithiooxanilid und Dithiooxatoluid auch ohne die Anwesenheit von Rhodanwasserstoff unter Abspaltung von Senföl zerfallen. Aus Formel C wird am besten die Entstehung des Oxalendiamidoxims abgeleitet:

$$\begin{array}{l}\mathrm{H_2N.C:NR}\\ \mathrm{H_2N.C:NR}\end{array} + 2\,\mathrm{NH_2OH.HCl} = \begin{array}{l}\mathrm{H_2N.C:NOH}\\ \mathrm{H_2N.C:NOH}\end{array} + 2\,\mathrm{RNH_2HCl}.$$

Die Thatsachen zur Erklärung der Konstitution widersprechen sich in vieler Hinsicht, u. kommt Vf. zum Schlusse, daſs die Bildungsweisen u. Umsetzungen der disubstituierten Oxalendiamidine in einfachster Weise zu deuten sind, wenn man annimmt, daſs die betreffenden Verbb. unter verschiedenen Umständen im Sinne von allen drei Formeln reagieren können, so daſs hier eine *dreifache Tautomerie* vorhanden wäre. (B. **24**. 803—25. 13/4. [8/2.] Berlin. Univ.-Lab. Nr. 818.) WACHTER.

August Clemm, *Über einige aus dem m-Oxybenzaldehyd dargestellten Verbindungen.* Vom m-Oxybenzaldehyd, welchen Vf. aus gewöhnlichem Benzaldehyd durch vorsichtiges Nitrieren (Temp. nicht über 20°), Amidieren, Diazotieren u. Hydroxylieren, darstellte, wurden folgende Derivate gewonnen: 1. *m-Oxybenzenylphenylhydrazon* $(HO)^1C_6H_4(CH:N.NH.C_6H_5)^3$ (F. 130°, weiſses Pulver aus h. Bzl. u. Fällen mit Lg., l. in A., Ä., h. Bzl., unl. in W., Lg.), mittels Phenylhydrazin; 2. *m-Oxybenzaldoxim*, $(HO)^1C_6H_4(CH:NOH)^3$ (F. 87,5°, weiſse, seideglänzende, weiche Krystalle aus h. Bzl.), mittels Hydroxylaminchlorhydrat u. Natriumcarbonat bei gew. Temp., mit Fe_2Cl_6 schwach violett; 3. *Acetyl-m-oxybenzonitril*, $(CN)^1C_6H_4(OCO.CH_3)^3$ (F. 60°, durchsichtige Nadeln aus Bzl. durch Zusatz von Lg., l. in Bzl., A., Ä., etwas l. in h. W., unl. in k. W., Lg.), erhalten durch Erhitzen (ca. 2¹/₂ Stdn., nicht kürzer), zum Sd. von m-Oxybenzaldoxim (1 Tl.) mit Essigsäureanhydrid (3 Tln.) u. Gieſsen des Prod. in Sodalsg., Ausbeute theoretisch; 4. *m-Oxybenzonitril*, $(CN)^1C_6H_4(OH)^3$ (F. 82°, farblose Krystalle aus Bzl. durch Zusatz von Lg., l. in Ä., A., Bzl., h. W., unl. in k. W., Lg.), erhalten aus Acetyl-m-oxybenzonitril durch Lösen in verdünnter Natronlauge, Erwärmen u. Versetzen mit verd. H_2SO_4 bis zur schwach sauren Rk., Ausschütteln mit Ä., Ausbeute theoretisch; 5. *m-Oxybenzenylamidoxim*, $[(H_2N)(HON)C]^1C_6H_4(OH)^3$ (F. 71°, farblose Nadeln aus W., mit Fe_2Cl_6 dunkelrote, mit FEHLING'scher Lsg. smaragdgrüne Färbung), aus m-Oxybenzonitril, Hydroxylaminchlorhydrat u. Soda durch Erwärmen der Fl. (60°, 6 Stdn.), Ausbeute theoretisch; 6. *Dibenzoyl-m-oxybenzenylamidoxim*, $[(C_6H_5.OCON)(NH_2)C]^1C_6H_4(OCO.C_6H_5)^3$ (F. 152,5°, helle Krystalle aus h. Bzl. durch Lg., l. in A., Ä., Bzl.), erhalten aus Amidoxim, Kalilauge u. Benzoylchlorid, Ausbeute theoretisch: 7. *m-Oxybenzenylazoximbenzenyl*, $(C_6H_5.C{<}^{NO}_{N}{>}C)^1C_6H_4(OH)^3$ (F. 163°, farblose Blättchen aus Chlf., l. in h. W., Chlf., absol. A., Ä., Bzl.), aus Dibenzoyl-m-oxybenzenylamidoxim durch gelindes Kochen mit W., identisch mit dem von SCHÖPF (B. **18**. 2475) erhaltenen Körper; 8. *Benzoyl-m-oxybenzenylazoximbenzenyl*, $(C_6H_5.C{<}^{NO}_{N}{>}C)^1C_6H_4(OCOC_6H_5)^3$ (F. 146°, Nädelchen aus h. Ä., l. in A., h. Ä., wl. in Bzl., unl. in Lg., W.), aus der vor. Verb. (7) durch Suspendieren in sehr verd. Natronlauge u. vorsichtigen Zusatz von Benzoylchlorid; 9. *Äthyl-m-oxybenzenylamidoximäthyläther*, $[(C_2H_5.ON)(NH_2)C]^1C_6H_4(OC_2H_5)^3$ (F. 109°, klare Nädelchen aus Ä., l. in Ä., A., Chlf. etc.), aus Amidoxim, Natriumalkoholat u. Jodäthyl durch Erhitzen (3 Stdn.) zum Sieden; 10. *m-Oxybenzenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure*, $(HOCO.CH_2.CH_2.C{<}^{NO}_{N}{>}C)^1C_6H_4(OH)^3$ (F. 123°, farblose Blättchen aus absolutem A.), erhalten aus dem Amidoxim durch Erhitzen (115°, ¹/₂ Stde.) mit Bernsteinsäureanhydrid, Lösen in NaOH, Ansäuern mit HCl, Ausschütteln mit Ä.; 11. *Acetyl-m-oxybenzenylamidoxim*, $[(CH_3.CO.NO)(NH_2)C]^1C_6H_4(OH)^3$ (F. 90°, Blättchen aus Ä., l. in A., Ä., h. W.), aus Amidoxim u. Essigsäureanhydrid; 12. *m-Oxybenzenylazoximäthenyl*, $(CH_3.C{<}^{NO}_{N}{>}C)^1C_6H_4(OH)^3$ (F. 117°, Blättchen aus A. durch Zusatz von W., l. in absol. A., Ä., Bzl.), aus Amidoxim durch Erhitzen (einige Minuten) mit Essigsäureanhydrid (geringer Überschuſs) zum Sd. (B. **24**. 826—33. 13/4. [9/2.] Berlin. Univ.-Lab. Nr. 819.) WACHTER.

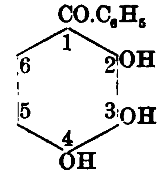
Werner Krone, *Über p-Oxybenzenylamidoxim und Abkömmlinge desselben.* Zur

Gewinnung von *p-Oxybenzenylamidoxim*, $[(HON)(H_2N)C]^1C_6H_4(OH)^4$ (F. 153° unter Zersetzung, wl. in k. W., ll. in A., Alkalien, Säuren, mit Fe_2Cl_6 rotbraune, mit FEHLING'scher Lsg. tiefgrüne Färbung), wurde zunächst aus p-Oxybenzaldehyd das p-Oxybenzaldoxim, $(HON:CH)^1C_6H_4(OH)^4$, aus diesem mittels Essigsäureanhydrid das Acetyl-p-oxybenzonitril und aus diesem mittels NaOH das p-Oxybenzonitril, $(CN)^1C_6H_4(OH)^4$ gewonnen. Letzteres geht beim Digerieren (ca. 70°, 10 Std.) in konz. alkoh. Lsg. mit konz. wss. Lsgg. von salzs. Hydroxylamin u. Soda in p-Oxybenzenylamidoxim über. Derivate: 1. *HCl-Salz* (F. 179° unter Zers.); 2. *Benzoyl-p-oxybenzenylamidoxim*, $[(C_6H_5.CO.NO)(NH_2)C]^1C_6H_4(OH)^4$ (F. 166°, weiße, an der Luft sich rötende Nadeln aus h. A., ll. in A., Ä., Bzl., Alkalien, unl. in W., Säuren), erhalten aus alkoh. Lsgg. von Natriumalkoholat (2 Mol.) und p-Oxybenzenylamidoxim (1 Mol.) u. Zutropfen von Benzoylchlorid (2 Mol. in Ä. verdünnt); 3. *p-Oxybenzenylazoximbenzenyl*, $(C_6H_5.C\lessdot{}^{NO}_{N}\gtrdot C)^1C_6H_4(OH)^4$ (F. 183°, weiße Blättchen aus h. A. unter Zusatz von h. W., ll. in A., Ä.), erhalten aus vorigem Körper (2.) durch Kochen mit wässeriger Kalilauge und Fällen mit HCl; 4. *Dibenzoyl-p-oxybenzenylamidoxim*, $[(C_6H_5.CONO)(NH_2)C]^1C_6H_4(OCO.C_6H_5)^4$ (F. 185°, seidenweiche, schneeweiße Nadeln aus h. Bzl., ll. in A., Ä., h. Bzl., unl. in W., Alkalien und Säuren), erhalten aus Benzoylchlorid (großer Überschuß) u. p-Oxybenzenylamidoxim (Lsg. in Kalilauge); 5. *Benzoyl-p-oxybenzenylazoximbenzenyl*, $(C_6H_5.C\lessdot{}^{NO}_{N}\gtrdot C)^1C_6H_4(OCO.C_6H_5)^4$ (F. 140°, weiße Nädelchen aus sd. A., ll. in Ä., Chlf., Bzl., unl. in W., Alkalien, Säuren), erhalten aus der vorigen Verb. (4.) durch Aufkochen mit wss. Kalilsg. und Behandeln des Produktes (2.) mit überschüss. Benzoylchlorid; 6. *Acetyl-p-oxybenzenylamidoxim*, $[(CH_3.CONO)(NH_2)C]^1C_6H_4(OH)^4$ (F. 122,5°, ll. in A., Ä., Alkalien, Säuren), aus p-Oxybenzenylamidoxim (1 Mol.) u. Essigsäureanhydrid (1 Mol., gut gekühlt, tropfenweise); 7. *p-Oxybenzenylazoximäthenyl*, $(CH_3.C\lessdot{}^{NO}_{N}\gtrdot C)^1C_6H_4(OH)^4$ (F. 185°, weiße, flache Nadeln aus h. A. mit h. W., ll. in A., Ä., Chlf., Alkali), aus p-Oxybenzenylamidoxim u. Essigsäureanhydrid (geringer Überschuß) durch schwaches Sd. u. sofortiges Gießen des Prod. in Sodalsg.; 8. *Äthyl-p-oxybenzenylamidoximäthyläther*, $[(C_2H_5ON)(NH_2)C]^1C_6H_4(O.C_2H_5)^4$ (F. 84°, gelblichbraune, rhombische Stäbchen aus A., ll. in Chlf., Bzl., l. in Säuren, unl. in W., Alkalien), erhalten durch Erhitzen (Sd., 2—3 Std.) von p-Oxybenzenylamidoxim, Natriumalkoholatlsg. (1 : 1) und überschüssiges Jodäthyl; 9. *p-Oxybenzenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure*, $(HO.CO.CH_2.CH_2.C\lessdot{}^{NO}_{N}\gtrdot C)^1C_6H_4(OH)^4$ (F. 176°, ll. in A., Ä., l. in Bzl., unl. in Chlf., wird aus der absolut alkoh. Lsg. durch tropfenweise Zusatz von W. gefällt, durch Wasserüberschuß wieder gelöst), entsteht durch Zusammenschmelzen (ca. 115°) von p-Oxybenzenylamidoxim (1 Mol.) und Bernsteinsäureanhydrid (1 Mol.), giebt ein weißes, krystallinisches Silbersalz. (B. **24**. 834—41. 13/4. [9/2.] Berlin. Univ.-Laborat. Nr. 820.) WACHTER.

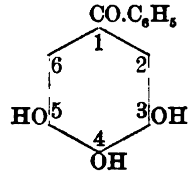
C. Gräbe u. **A. Eichengrün**, *Über Oxyketonfarbstoffe und ein neues Dioxyxanthon.* Vff. haben die der Badischen Anilin- u. Sodafabrik patentierten Farbstoffe (**90**. I. 502. 744) aus Gallus- u. Pyrogallussäure untersucht u. bestätigen für Trioxybenzophenon (Alizaringelb) — aus Benzoësäure u. Pyrogallol —, für Tetraoxybenzophenon — aus Salicylsäure u. Pyrogallol — u. für Tetraoxyphenylnaphtylketon — aus Gallussäure und Naphtol (Alizarin W) — die von der Fabrik aufgestellten Formeln.

Die Salze mit nur 1 Äq. Metall sind am leichtesten darstellbar, die sämtlichen Hydroxyle sind nur schwierig zu alkylieren. Konz. H_2SO_4 spaltet Tri- u. Tetraoxybenzophenon leicht in Benzoësäure u. Salicylsäure sowie in Pyrogallolsulfosäure. Die

Konstitution bleibt insofern zweifelhaft, als nicht feststeht, in welche Stelle des Pyrogallols das Carbonyl eintritt, das Trioxybenzophenon u. entsprechend die Tetraoxyverb. kann eine der Formeln:



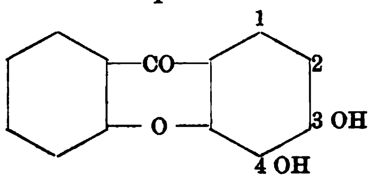
und



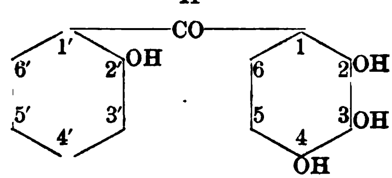
haben.

Wahrscheinlicher ist auch beim Trioxybenzophenon die erste Formel, sicher aber für Tetraoxybenzophenon, da es durch Erhitzen mit W. auf 180—220° in *3-4-Dioxy-*

I

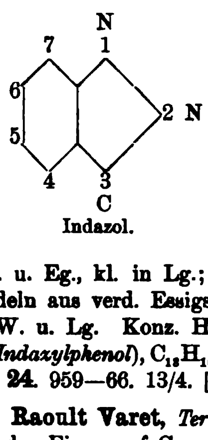


II



xanthon, I, übergeht, hellgelbe Nadeln aus verd. A., F. 240°. Man kann das Tetraoxybenzophenon aus Salicylsäure u. Pyrogallol hiernach als 2,3,4,2'-Tetraoxybenzophenon bezeichnen. (B. **24**. 967—70. 13/4. [1/4.] Genf. Univ.-Lab.) Wagner.

C. Paal, *Über eine neue Synthese von Indazolderivaten.* Durch Reduktion von o-Nitrobenzylanilin, $C_6H_4(NO_2)CH_2.NH.C_6H_5$, mit Sn u. HCl entsteht eine Base (**90**. II. 753), welche sich jetzt als 2(n)*Phenylindazol* erwiesen hat (s. a. a. O.), F. 83—84°, K. 344—345°, salpetrige Säure ist ohne Einw., ebenso Acetanhydrid, JCH_3 bildet das Jodmethylat $C_{14}H_{13}N_2J$, Nadeln aus Methylalkohol, F. 188°, ll. in h. Methylalkohol, Na in alkohol. Lsg. liefert *2n-Phenyl-1(n)-3-dihydrindazol*, $C_{13}H_{12}N_2$, Blätter aus A., F. 98°. Durch Reduktion des entsprechenden Nitrobenzylanilins erhält man *2(n)-p-Chlorphenylindazol*, $C_{13}H_9N_2Cl$, Blätter aus verd. A., F. 138°, ll. in h. A., Bzl., Eg., wl. in sd. Lg.; *2(n)-p-Bromphenylindazol*, $C_{13}H_9BrN_2$, Blätter, F. 147°, zwl. in A., besser in h. Bzl. u. Eg., kl. in Lg.; *2(n)p-Phenetylindazol*, $C_{15}H_{14}N_2O$, Prismen aus Lg., Bzl., Nadeln aus verd. Essigsäure u. Blätter aus A., F. 118°, ll. in Ä., A., Bzl., Eg., wl. in h. W. u. Lg. Konz. HJ verseift die letzte Verb. u. bildet *2(n)-p-Oxyphenylindazol-(p-Indazylphenol)*, $C_{13}H_{10}N_2O$. Säulen aus verd. A., F. 195°, ll. in A. u. Eg., wl. in Ä. (B. **24**. 959—66. 13/4. [25/3.] Erlangen. Univ.-Lab.) Wagner.



Indazol.

Raoult Varet, *Terebenthen.* Gustavson hat gezeigt, dafs überschüssiges Brom bei der Einw. auf Cymol bei 0° u. in Ggw. von Bromaluminium dasselbe quantitativ in Pentabromtoluol u. Isopropylbromid zers. Da man das Terebenthen häufig als Hydrocymol ansieht, so schien es von Interesse, zu untersuchen, ob sich dasselbe in ähnlicher Weise unter Abspaltung von Isopropylbromid zers. Zunächst untersuchte Vf. die Einw. des Chloraluminiums.

Wirft man wasserfreies Chloraluminium in k. Terpentinöl, so läfst sich nur eine schwache Temperaturerhöhung beobachten, erhitzt man aber das Gemenge, so verwandelt sich das Ganze unter heftiger Rk. in eine teerige M., aus welcher sich Toluol u. Cymol ausziehen liefsen. Um die allzu heftige Rk. zu mäfsigen, wurde das

Terebenthen in Schwefelkohlenstoff gelöst. Man erhält dann nach Einw. von Chloraluminium bei fraktionierter Destillation das fl. Metaterebenthen von BERTHELOT u. das feste Tetraterebenthen von RIBAN, außerdem Cymol, Colophen u. a. KW-stoffe, aber in geringer Menge. Bei Einw. von Brom auf Terebenthen bei Ggw. von Chloraluminium entsteht neben etwas Isopropylbromid ein teeriges, bromhaltiges Prod. Es findet also keine Spaltung des Terebenthens in Isopropylbromid u. ein Bromderivat des Toluols statt, sonst hätte die erhaltene Menge des ersteren viel größer sein müssen. Das Isopropyl stammt aus der Einw. des Broms u. Chloraluminiums auf das Cymol, welches während der Umwandlung des Terebenthens in Polymere entstanden ist. (Cr. **112**. 732—34. [6/4.*].) SACHSSE.

P. Cazeneuve, *Pyrogene Umwandlung des Camphosulfophenols in Homologe des Phenols.* Vf. hat die Barytsalze der von ihm beschriebenen Camphophenolsulfosäuren (**91**. 221. 222) der trockenen Destillation unterworfen. Es entwickelt sich dabei Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Kohlensäure, Methan u. wahrscheinlich auch Propylen oder Propan. Die destillierte Fl. wurde mit Natron behandelt, um die Phenole von den kondensierten Kohlenwasserstoffen zu trennen, unter denen auch eine kleine Menge eines ganz wie p-Cymol riechenden Körpers sich befand. Die aus der Na-Verb. abgeschiedenen Phenole wurden fraktioniert destilliert. Hierbei wurden nachgewiesen o- u. m-Kresol, wahrscheinlich mit geringen Mengen einer Thionylverb. verunreinigt. In den höher sd. Fraktionen fand sich ein Gemenge von Kresolen mit Propylphenolen u. Cymophenolen. (Cr. **112**. 730—32. [6/4.*].) SACHSSE.

R. Abegg, *Über einige neue Chrysenderivate.* (Vergl. **90**. I. 764.) Mit dem a. a. O. beschriebenen ist zweifellos das **90**. II. 390 von BAMBERGER u. BURGDORF beschriebene identisch.

Benzoylamidochrysen, $C_{25}H_{17}NO$, F. 248°, braungelb; *Chrysylurethan*, $C_{18}H_{11}NH.COOC_2H_5$, F. 214°; *Chrysylacetamid*, $C_{18}H_{11}.NH.C_2H_3O$, grünl. Nadeln aus sd. Eg. oder Amylalkohol, F. 285°, wl. in A.; *Chrysyldiacetamid*, $C_{18}H_{11}N(C_2H_3O)_2$, grünl. Nadeln, F. 206—208°. Das Acetamid entsteht durch Kochen mit Acetanhydrid u. Eg., das Diacetamid beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid ohne Eg.; *Bromchrysylacetamid*, $C_{18}H_{10}BrNHC_2H_3O$, braune Flocken aus sd. Eg., F. über 215° unter Zers.; *Dinitrochrysylacetamid*, $C_{18}H_9(NO_2)_2NHC_2H_3O$, amorphe Flocken; *Dinitrochrysylaminchlorhydrat*, $C_{18}H_9(NO_2)_2NH_2.HCl$, nicht krystallisierbar. Verd. HNO_3 verwandelt Chrysylacetamid in *Nitrochrysochinon*, F. 252°, identisch mit der von BAMBERGER u. BURGDORF erhaltenen Verb., *Chrysylsenföl*, $C_{18}H_{11}NCS$, hellgrünliche Nadeln aus sd. Eg., F. 176°, l. in Bzl., Eg., CS_2, wl. in A., Ä., kl. in Lg., entsteht aus dem Amin beim Kochen mit CS_2, KHO u. Alkohol; *Monochrysylthioharnstoff*, $C_{18}H_{11}NH.CS.NH_2 + C_6H_6$, entsteht aus der benzolischen Lsg. des Senföls durch NH_3, kl. in Bzl., CS_2, Ä. etc., l. u. Zers. in Chrysylsenföl u. NH_3 in sd. Nitrobenzol, F. 238° u. Z. Läßt man NH_3 auf eine Toluollsg. des Senföls wirken, so werden Krystalle des Harnstoffes $C_{18}H_{11}.NH.CS.NH_2$ von gleichem F. ohne Krystalltoluol erhalten, auch die Ndd., welche NH_3 in einer Benzollösung von Phenylsenföl und Methylamin in einer Benzollösung vom Chrysylsenföl erzeugt, sind benzolfrei. Aus einer Benzollösung von Chrysylamin oder Chrysylsenföl entsteht durch Phenylsenföl, resp. Anilin der *Phenylchrysylthioharnstoff*, $C_{18}H_{11}.NH.CS.NH.C_6H_5$, gelblich weiße Krystalle, F. 186°. Die Verb. ist aus festem Chrysylamin u. Phenylsenföl oder aus Chrysylsenföl und Anilin ohne Bzl. nicht zu erhalten. Neben Thiocarbanilid entsteht Chrysylsenföl, resp. Chrysylamin. (B. **24**. 949—58. 13/4. [25/3.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

Martin Krüger, *Über Betaïne von Pyridinbasen.* Die Betaïne sind Ammoniumhydroxydbasen mit einem eine Carboxylgruppe enthaltenden Substituenten. Sie bilden leicht unter Abspaltung von 1 Mol W. innere Anhydride zwischen einem Koh-

lenstoff- u. Stickstoffatom. Erhalten werden dieselben resp. Derivate u. a. 1. durch Einw. von Chloressigester auf tertiäre Basen (HOFMANN): (Chloride der Äthylester):

$$(C_2H_5)_3N + ClCH_2.CO_2C_2H_5 = (C_2H_5)_3N.Cl.(CH_2.CO_2C_2H_5).$$

2. Aus tertiären Basen u. Chloressigsäure bei höheren Temperaturen (LIEBREICH): (Chlorhydrate):

$$(CH_3)_3N + ClCH_2.CO_2H = (CH_3)_3NCl(CH_2.CO_2H).$$

3. Aus Amidosäuren, Methyljodid in methylalkoh., stets alkalisch gehaltener Lsg. u. Übersättigen mit HJ: (P. GRIESS): (Jodhydrate):

$$NH_2.CH_2.CO_2H + 3CH_3J + 3KOH =$$
$$[(CH_3)_3N.CH_2.COO.KJ + 2H_2O] + 2KJ + H_2O.$$

4. Aus Alkyljodiden und den Silbersalzen der Amidosäuren: Jodide der Ester (KRAUT):

$$3NH_2.CH_2.CO_2Ag + 4CH_3J =$$
$$(CH_3)_3NJ(CH_2.CO_2CH_3) + 3AgJ + 2NH_2.CH_2.CO_2H.$$

Die Methoden 1. u. 2. beruhen auf der Addition von chlorierten Säuren, resp. Estern zu tertiären Basen, die Methoden 3. u. 4. auf Substitution von Amidosäuren durch Alkyle. Feuchtes Silberoxyd führt die Ester in die entsprechenden Betaïne über: z. B.:

$$(C_2H_5)_3NCl(CH_2.CO_2C_2H_5) + AgOH = (C_2H_5)_3N.CH_2.COO + AgCl + C_2H_5OH.$$

Verf. stellte das Pyridinbetaïn nach der HOFMANN'schen Rk. durch Einw. von Pyridin auf Chloressigsäureäthyläther etc. dar, wobei zunächst das Chlorid $C_5H_5NCl(CH_2.CO_2C_2H_5)$ (F. ca. 100°, Z. 110—115°, rosa, Krystallpulver, sll. in W., A., Chlf.), entsteht. — Derivate des Chlorids: a. Platindoppelsalz, $(C_9H_{12}NO_2Cl)_2PtCl_4$ (Z. 213°, orangerote, rhombische Blättchen aus h. W.); b. Golddoppelsalz, $C_9H_{12}NO_2Cl.AuCl_3$ (F. 117°, gelbe Blättchen aus h. W.); c. Quecksilberdoppelsalz, $C_9H_{12}NO_2Cl.HgCl_2$ (F. 124—125°, weiße Prismen aus W.); d. Cadmiumdoppelsalz, $C_9H_{12}NO_2Cl.CdCl_2$ (Zusammensickern bei 141°, Nadeln, ll. in Wasser, h. A.); e. Cadmiumdoppelsalz, $(C_9H_{12}NO_2Cl)_2.CdCl_2$ (F. 107°, rhombische Blättchen). — Frisch gefälltes Silberoxyd setzt die Base, das *Pyridinbetaïn*, aus dem Chlorid unter Abspaltung von A. u. Bildung von Chlorsilber in Freiheit:

$$C_5H_5NCl(CH_2.CO_2C_2H_5) + AgOH = C_5H_5N.CH_2.COO + AgCl + C_2H_5OH.$$

Neutrale Salze u. Doppelsalze des *Pyridinbetaïns* (Z. 150°, rhombische Blättchen nach v. GERICHTEN; B. **15**. 1251): a. *Chlorhydrat*, $C_5H_5NCl(CH_2.CO_2H)$ (F. u. Z. 202—205°, farblos, rhombisch nach v. GERICHTEN, monoklin nach Vf., ll. in W. u. h. A.), erhalten aus Pyridin u. Chloressigsäure; b. *Bromhydrat*, $C_7H_7NO_2.HBr$ (Z. 198—200°, rhombische Blättchen aus wss. A.) aus der Base und HBr; c. *Nitrat*, $C_7H_7NO_2.HNO_3$ (F. 145° unter Zers., farbl. Blättchen aus wss. A.) aus dem Chlorhydrat mittels $AgNO_3$; d. *Sulfat*, $(C_7H_7NO_2)_2H_2SO_4$ (Z. 175°, farblose Blättchen), aus Chlorhydrat u. Silbersulfat; e. *Chromat*, $C_5H_5N.CH_2.COO.CrO_3$ (Z. 163°, gelbe, wetzsteinähnliche Krystalle, ll. in h. W.); erhalten aus Pyridinbetaïn u. Chromsäure, wobei die Base zweisäurig funktioniert. Formel des Chromates:

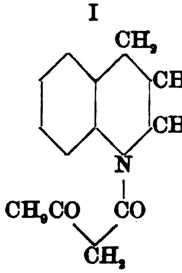
$$C_5H_5N{<}{\begin{array}{c}CH_2.CO-O\\ \overline{O\qquad\qquad}\end{array}}{>}CrO_2\,;$$

f. *Pikrat*, $C_7H_7NO_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$ (F. 142—143°, gelbe, mkr. Prismen aus wss. A.), aus den alkoh. Lsgg. der Base u. Pikrinsäure. — Gegen Essigsäure, Benzoësäure u. gegen Alkyljodide ist Pyridinbetaïn indifferent. — g. *Silbernitratverb.*, $C_7H_7NO_2.AgNO_3$ (Z. 171,5°, stark glänzende dünne Blättchen), aus Chlorhydrat u. überschüss.

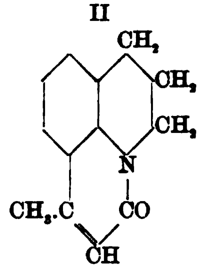
$AgNO_3$; h. *Jodwismutverb.*, $C_7H_7NO_2.HJ.BiJ_3 + 2H_2O$ (rote Blättchen aus h. wss. A.), erhalten mittels Lsgg. von Kaliumwismutjodid u. Pyridinbetaïn (3%ig.). — *Basische Salze des Pyridinbetaïns: a. Basisches Pyridinbetaïnchlorhydrat*, $C_7H_7NO_2.HCl + C_7H_7NO_2.H_2O$ (F. 159° unter Zers., feine Prismen, ll. in W., h. A.), erhalten neben dem neutralen Chlorhydrat (s. o) bei der Einw. von Chloressigsäure auf Pyridin, ferner beim Umkrystallisieren eines Gemisches gleicher Mol. des Chlorhydrates (F. 202—205°) u. der freien Base aus A.; giebt mit $HgCl_2$ das *Doppelsalz* $[C_7H_7NO_2.HCl + C_7H_7NO_2.H_2O].4HgCl_2$ (F. 134°, farblose Blättchen); *b. Basisches Bromhydrat*, $C_7H_7NO_2.HBr + C_7H_7NO_2.H_2O$ (Z. ca. 170°, Blättchen aus h. A.), erhalten wie das basische Chlorhydrat. — Brom wirkt in der Hitze auf eine wss. Lsg. von Pyridinbetaïn unter Bildung von neutralem Bromhydrat (s. o.) und basisches Bromhydrat (Z. 163—170°). — Das Pyridinbetaïn, resp. dessen Chlorhydrat erleidet bei 230 bis 240°, sowie durch starke anorgan. Basen bei höheren Temperaturen tiefgreifende Zersetzung u. wird von Pyridinbasen hierbei nur Pyridin gebildet. — Kaliumpermanganat führt das Pyridinbetaïn unter Abspaltung und Oxydation der Gruppe $CH_2.COOH$ vollständig in Pyridin über. — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht aus Pyridinbetaïn zunächst *Pyridincholin*, $C_5H_5NCl(CH_2.CH_2.OH)$, welches dann weiter verändert wird. (Schlufs folgt.) (Jpr. [2.] **43**. 271—303. 5/3. Berlin. Physiolog. Univ.-Lab.) WACHTER.

Arnold Reissert, *Über Julole, eine neue Klasse stickstoffhaltiger organischer Verbindungen.* Acetessigester reagiert bekanntlich (vgl. KNORR **87**. 861) mit Anilin je nach den Bedingungen unter Bildung von Phenylamidobuttersäureester u. weiter γ-Oxychinaldin, resp. von Acetessigsäureanilid u. weiter α-Oxylepidin. Methylanilin reagiert nur in letzterem Sinne unter Bildung des n-Methyläthers des γ-Methylpseudocarbostyrils (α-Oxylepidin). Entsprechend verhält sich Tetrahydrochinolin, man erhält zunächst Acetessigsäurehydrochinolid, I, und daraus durch wasserentziehende Mittel Verb. II.

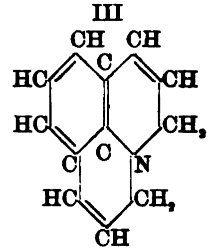
I



II



III



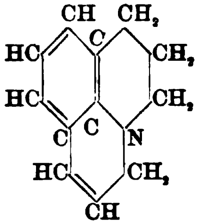
Verb. II ist der Vertreter einer neuen Klasse ringförmiger Verbb., für die Vf. die Namen *Julol*, III, *Julolin*, IV, u. *Julolidin*, V, vorschlägt. Diese drei Verbb. unterscheiden sich durch den Gehalt an Wasserstoff.

Die Bezeichnung der substituierten Verbb. geschieht nach dem Schema VI. In den Julolinen (Schema IV) werden die Kohlenstoffatome des unvollständig hydrierten Pyridinringes mit α_1, β_1, γ_1, die des völlig hydierten mit α_2, β_2, γ_2 bezeichnet.

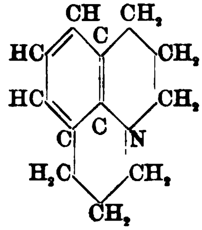
Acetessigsäuretetrahydrochinolid entsteht als hellrotes Öl beim Kochen der Komponenten u. wird beim Eintragen in kalte, konz. H_2SO_4 in *α_1-Keto-γ_1-methyljulolin* verwandelt, $C_{13}H_{13}NO$, Nadeln aus W. u. Lg., F. 129,8° (c), sll. in A., Bzl., Chlf., weniger in Ä., wl. in W. u. Lg., physiologisch unwirksam, $C_{13}H_{13}NO.HCl + \frac{1}{2}H_2O$; $(C_{13}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$, hellorangegelbe Nadeln, ll. in A., unl. in Ä.; *α_1-Keto-γ_1-methyl-β_1-γ_1-dibromjulolidin*, $C_{13}H_{13}NOBr_2$, durch Bromierung in Benzollösung, eigelber Nd., W. spaltet HBr ab u. bildet *α_1-Keto-β_1-brom-γ_1-methyljulolin*, $C_{13}H_{12}NOBr$, Nädelchen, F. 178°,5° (c), ll. in A., Bzl., Chlf., weniger in Ä., wl. in Lg., kl. in W., entsteht auch

durch Kochen der salzsauren Lsg. von Ketomethyljulolin mit Bromwasser (2 Atome Br). Nimmt man 4 Atome Br und operiert unter Druck, so entsteht *α_1-Keto-γ_1-methyl-β_1-?-dibromjulolin*, $C_{13}H_{11}NOBr_2$, gelbe, rhombische Krystalle, F. 153° (c), ll. in

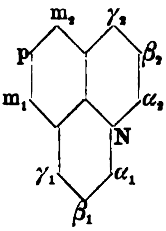
IV



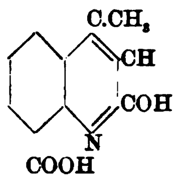
V



VI

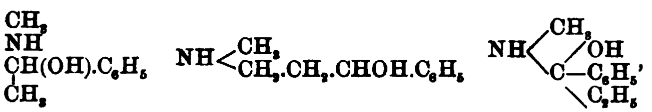


Bzl. u. Chlf., weniger in k. A., wl. in Ä. u. Lg., unl. in W. u. heifser konz. HCl. HNO_3 u. konz. H_2SO_4 führt das Ketomethyljulolin in zwei isomere *Nitro-α_1-keto-γ_1-methyljuloline*, $C_{13}H_{12}NO.NO_2$, über, hellgelbe Nadeln, F. 223,8° (c), wl. in A., Ä., Lg., besser in Bzl. u. Chlf., unl. in W., u. eigelbe Nädelchen, F. 149,1° (c), ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. u. Essigsäure, wl. in Lg., unl. in W. Durch Oxydation von Ketomethyljulolin mit $KMnO_4$ wird der hydrierte Pyridinring gespalten, es entsteht *α-Oxylepidin-o-carbonsäure:*



Nadeln aus verd. A., F. 312,4° (c), zll. in A. u. Eg., wl. in sd. W., kl. in Bzl., Lg., Chlf., Ä., daneben entsteht eine stickstofffreie Säure, F. ca. 230° in geringer Menge, u. eine später zu beschreibende Verb., F. 245° (c.). Beim Erhitzen des Silbersalzes der α-Oxylepidin-o-carbonsäure wird α-Oxylepidin gebildet. (B. **24**. 841—56. 13/4. [9/3.] Berlin. I. Univ.-Labor.) WAGNER.

Wilhelm Filehne, *Konstitution des Pseudoephedrins.* Die therapeutische Anwendung des Pseudoephedrins führt zu einem Symptomenkomplex, der im grofsen u. ganzen dem durch β-Tetrahydronaphtylamin hervorgerufenen gleicht. Es lag nahe, zwischen diesen beiden Körpern, die dieselbe eigenartige, bisher nach anderen Stoffen noch nicht beobachtete physiologische Wirk. ausüben, Analogien in der chemischen Konstitution zu vermuten. Nun hatte sich aus der Unters. zahlreicher, dem β-Tetrahydronaphtylamin verwandter Körper der Satz ergeben (vgl. **89**. I. 631), dafs die Trägerin der eigentümlichen physiologischen Wirk. die in β-Stellung befindliche $CH.NH_2$-Gruppe ist, ein Satz, welcher sich nach dem Vf. weiter folgendermafsen verallgemeinern läfst: Trägerin dieser physiologischen Wirkungen ist die in β-Stellung zu einem monozentrischen Systeme befindliche $CH.NH_2$-Gruppe, gleichgültig, ob dieselbe einem geschlossenen Ringsysteme oder einer offenen Seitenkette angehört. Für das Pseudoephedrin hat nun LADENBURG (**89**. II. 455) folgende drei als mögliche Konstitutionsformeln aufgestellt:



von welchen er die erstere für wahrscheinlich hält. In der ersten Formel steht die Amidogruppe in β-Stellung, in der zweiten in γ-Stellung, in der dritten in α-Stellung zu einem Benzolringe. Nur die erste Formel ist also dem β-Tetrahydronaphtylamin u. Phenyläthylamin analog konstituiert, u. man mufs daher dieselbe mit ziemlicher Sicherheit als die richtige bezeichnen. (VAr. **124**. 93—96.) SACHSSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Johannes Raum, *Zur Morphologie und Biologie der Sprofspilze.* Vf. hat die morphologischen u. biologischen Eigenschaften von Sacch. cerevis. I HANSEN, ellipsoideus I u. II HANSEN, pastorianus I HANSEN, ferner von einer Warschauer Prefshefe studiert; daneben kamen auch noch folgende Sprofspilze zur Unters.: eine kleine sporenbildende, weifse, wohl aus der Luft stammende Hefe, welche Vf. auch neben zahlreichen Kokkenarten auf Platten erhalten hatte, welche mit dem Lungensafte einer an Lungenseuche erkrankten Kuh geimpft waren, Rosahefe, Saccharom. aus Kefir, aus Sauerkraut, u. schwarze Hefe aus der Luft. Die Resultate seiner den Sporenbildungsprozefs betreffenden Verss. formuliert Vf. dahin, dafs unter gewissen Bedingungen seitens der Ernährung in manchen Hefezellen kleine sphärische, protoplasmatische Gebilde sich differenzieren, welche als Sporenanlagen zu betrachten sind u. die sich nur successive in Sporen umwandeln. Einen direkten Anteil nehmen die typischen Vakuolen nicht daran; auch die Beteiligung der Granula ist hier nur eine sekundäre u. keineswegs eine absolut notwendige. Des weiteren wird die Einw. der einzelnen Reinkulturen oben genannter Hefearten auf den tierischen Organismus (bei subkutaner Injektion) untersucht. (ZH. **10**. 1—50. 19/3. Warschau. Patholog. Laborator.) PROSKAUER.

J. Mrotschkovsky, *Zur Lehre von den nicht organisierten Fermenten.* Eine dreiprozent. Carbolsäure vermochte noch nicht das diastatische Ferment zu vernichten u. eine ein- u. zweiproz. Carbolsäure oder zwei- bis fünfproz. Jodoformlsg. dasselbe überhaupt nicht zu beeinträchtigen. Dagegen wird die Einw. der Diastase auf Stärke schon durch 0,1% Salicylsäure u. durch 1 : 200 000 $HgCl_2$ völlig aufgehoben. Auf die Pepsinverdauung wirkten vernichtend: $HgCl_2$ 1 : 1000, Salicylsäure 1 : 400, Chinin von $^2/_3$—1%; abschwächend: $HgCl_2$ 1 : 2000—4000, Salicylsäure 1 : 1000. Antipyrin in zweiproz. Lsg. verlangsamte die Verdauung zunächst stark, in einproz. Lsg. noch um das Doppelte. Resorcin erwies sich als etwas schwächer wie Antipyrin. (Diss. Petersburg; Hyg. Rundsch. **1**. 324.) PROSKAUER.

V. Martinand u. **M. Rietsch**, *Mikroorganismen auf reifen Trauben.* Mikroben, welche im stande sind, sich in saurer Fl. zu entwickeln (die einzigen die mit Rücksicht auf die Weingärung von Interesse sind), kommen in sehr schwankender Anzahl auf der Oberfläche der Trauben vor. Schimmelpilze und Saccharomyces apiculatus sind verbreiteter als S. ellipsoideus. Säurebildende Bakterien und Mykoderma sind nicht selten. Die spontane Gärung der Trauben wird gewöhnlich in den ersten 48 Stdn. durch S. apiculatus hervorgerufen, der später nach u. nach dem S. ellipsoideus weicht, ohne ganz zu verschwinden. Bakterien u. Mykoderma finden sich nicht nur zum Anfange der Gärung, sondern auch in den Hefen, weshalb man vermuten kann, dafs die Ursache von Weinkrankheiten häufig mehr auf der Oberfläche der Trauben als in späteren Verunreinigungen durch die Luft oder die Gefäfse zu suchen ist. (Cr. **112**. 736—38. [6/4.*].) SACHSSE.

Alexander Wladimiroff *Biologische Studien an Bakterien. I. Mitteilung: Über das Verhalten beweglicher Bakterien in Lösungen von Neutralsalzen.* Einige Neutralsalze lähmen die Eigenbewegung gewisser Bakterienarten bereits in so verd. Lsgg., dafs man diese Lähmung nicht auf Wasserentziehung, wie von mancher Seite behauptet worden ist, zurückführen kann; hier mufs eine Giftwirkung angenommen werden. Andere Neutralsalze besitzen offenbar von vornherein die Fähigkeit, in das Protoplasma gewisser Bakterien einzudringen. Aber die Mehrzahl der untersuchten Beziehungen zwischen den Salzen u. den Bakterien steht mit dem Gesetze der Osmose im Einklange. Freilich sind dann noch die Salze zum Teil im stande, bei

sehr langer Berührung mit dem Protoplasma in geringem Maſse in dasselbe einzudringen, indessen handelt es sich in solchen Fällen um eine Spätwirkung, welche keinen störenden Einfluſs bei der Bestimmung der isotonischen Lsgg. ausübt. Würde das Protoplasma derartigen Salzen gegenüber eine absolute Impermeabilität besitzen, so könnte man sich ihr Vorhandensein in demselben kaum erklären. — Der Zellsaft der verschiedenen Bakterienarten muſs, den isotonischen Lsgg. nach zu urteilen, verschiedene Konz. besitzen. Auffallend war hierbei die Thatsache, daſs von sechs untersuchten Bakterienarten fünf in der Konz. ihres Zellsaftes nur wenig voneinander abweichen, die sechste Art aber bedeutend, u. zwar etwa um die Hälfte. Die Chloride von K, Na, NH_3 wurden von den Bakterien im allgemeinen in stärkeren Konzentrationen ohne Schädigung der Eigenbewegung vertragen als die Nitrate, diese wiederum in stärkeren Konzentrationen als die Sulfate u. Bromide. Nach Basen geordnet, weisen die Kalisalze die höchsten Konzentrationen auf, ihnen folgen die Natrium- u. diesen die Ammoniumsalze. (ZH. **10**. 89—110. März. 1891. [Nov. 90.] Dorpat.) PROSKAUER.

A. Serafini u. **G. Ungaro**, *Der Einfluſs des Räucherns auf die Lebensfähigkeit der Bakterien.* Die Unterss. erstreckten sich auf Milzbrandbacillen u. -sporen, auf den Subtilis, Staphyl. pyog. aureus; ferner suchten dieselben festzustellen, welchem Bestandteile des Rauches die bakterientötende Eigenschaft zukomme. Die bezeichneten Bakterien in Reinkulturen verhalten sich dem Rauche gegenüber verschieden. Milzbrandbacillen u. Staphylokokken wurden durch $2^1/_2$ stünd. Einw. getötet, Heubacillen nach $3^1/_2$ Stdn. u. Milzbrandsporen erst nach 18 Stdn. Im wesentlichen sind es die teerartigen, im Rauche vorhandenen Stoffe, deren Wirk. noch durch die CO_2 unterstützt wird, die, entsprechend ihrer Menge, auch einen entwickelungshemmenden Einfluſs ausüben. Dagegen dringt, in Übereinstimmung mit den Angaben FORSTER's (vergl. auch BEU **90**. II. 921) der Rauch nur schwer in das Innere des Fleisches ein u. übt daher nicht die gleiche Wirkung aus wie auf Reinkulturen; es bildet sich nämlich unter dem Einflusse des Räucherns eine Schicht von geronnenem Eiweiſs auf der Oberfläche, welche die inneren Schichten schützt. Daher ist das Räuchern als solches für die Konservierung u. Desinfektion des Fleisches nur von beschränktem Erfolge; es kann aber dazu beitragen, u. zwar einmal dadurch, daſs es die Luftkeime von dem Eindringen in das Innere des Fleisches abhält, u. ferner, daſs es die austrocknende Wirk. des Salzes unterstützt u. beschleunigt. Da das Räuchern nicht im stande ist, die in den Nahrungsmitteln vorhandenen Infektionskeime zu töten, so darf man sich auch nicht verlassen, auf diese Weise das Fleisch von solchen Tieren unschädlich zu machen, welche an besonders für Menschen übertragbaren Krankheiten zu Grunde gegangen sind. (Ann. dell' Inst. d'Ig. Univ. Rom. [2.] **2**; Hyg. Rundsch. **1**. 267—68. 1/4.) PROSKAUER.

R. Demme, *Über das Vorkommen eines roten Sproſspilzes in der Milch und im Käse und das Auftreten von Darmkatarrh bei Kindern frühesten Alters durch den Genuſs derartig infizierter roher oder unvollständig gekochter Milch.* Ein Stück Quark, welches auf der Oberfläche zahlreiche rote Stellen aufwies, diente als Ausgangspunkt für die Isolierung der die rote Farbe verursachenden Sproſspilze. Dieselben wachsen auch sehr gut auf Milch, ohne ihren Zucker vergären zu können. Ihr Wachstumsoptimum liegt zwischen 18—22° C. Gegen Antiseptica ist der Pilz sehr widerstandsfähig; so bedarf es einer Lsg. von $HgCl_2$ 1 : 10 000, von Phenol 15 : 10 000, um die Fortpflanzung desselben zu vernichten. Denselben Hefepilz traf Vf. noch in einer Milch an, welche in rohem oder ungenügend gekochtem Zustande zur Ernährung 3—30 Monate alter Kinder diente. Dieselben erkrankten plötzlich und ziemlich gleichzeitig an Diarrhöe u. Erbrechen. Es wurde daraufhin die Milch unters., um so mehr, als in den hölzernen Milchgefäſsen in letzter Zeit, seit dürre Buchenblätter als Streuung verwendet wurden, sich regelmäſsig ein rötlicher Schein bildete, der

sich in Spalten u. Ritzen des Gefäfses festsetzte. Die Milch aus diesen Gefäfsen war mit dem roten Sprofspilze infiziert, in der frisch dem Euter entnommenen Milch hingegen fehlte derselbe. Die Desinfektion der Räume, sowie der Gefäfse mit Carbolsäure beseitigte das Übel. Die Pilze konnten in den diarrhöeischen Entleerungen der nach dem Genusse der infizierten Milch erkrankten Kinder wieder nachgewiesen werden. Subkutan injiziert üben die roten Hefepilze keine pathogenen Eigenschaften aus; zwei Hunde, welche mit infizierter Milch gefüttert wurden, erkrankten jedoch mit ähnlichen Darmerscheinungen, wie sie die der Kinder dargeboten hatten. Vf. nennt den Pilz *Saccharomyces ruber;* er zeigt von den bisher beschriebenen Arten, insbesondere der Rosahefe, deutliche Unterschiede. (Pädiatr. Arbeiten 1890; CBk. **9**. 271—72. März.) PROSKAUER.

Finkelnburg, *Über einen Befund von Typhusbacillen im Brunnenwasser, nebst Bemerkungen über die Sedimentiermethode der Untersuchung auf pathogene Bakterien in Flüssigkeiten.* Vf. konnte in einem Brunnenwasser, auf dessen Genufs die Entstehung von Typhus zurückgeführt wurde, den EBERTH'schen Bacillus nachweisen. Es gelang dies mittels seines zu mikroskopischen Wasserunterss. konstruierten Sedimentierapparates; die im letzteren aus dem W. sich absetzenden Partikelchen wurden auf Gelatine ausgebreitet. Es erschienen hierbei die für den Typhusbacillus charakteristischen Rasenkolonieen, deren weitere Verimpfung, Färbung u. mikroskopische Beobachtung dann alle Eigenschaften dieser Bakterienart als unzweifelhaft vorhanden erwiesen. Vf. empfiehlt daher die Niederschlagsunters. auch bei anderen Wässern. (CBk. **9**. 301—2. März. [17/2.] Bonn.) PROSKAUER.

J. van Cott jr., *Untersuchungen über das Vorkommen der Bacillen des malignen Ödems in der Moschustinktur.* Nach subkutaner Injektion von Moschustinktur hat man öfter schon den Tod der betreffenden Patienten infolge von malignem Ödem eintreten gesehen. Vf. hat daher eine Anzahl von unverarbeiteten Moschusbeuteln, deren Oberfläche noch etwa zur Hälfte mit dem Felle des Tieres bekleidet u. daher geeignet war, Schmutz etc. festzuhalten, auf die Ggw. von den Bacillen des malignen Ödems hin geprüft. Bei zweien solcher Beuteln, welche in Stücke geschnitten u. mit sterilisiertem W. aufgeschwemmt wurden, u. deren Aufschwemmungen zu subkutanen Injektionen dienten, konnte das Vorkommen der Erreger des malignen Ödems konstatiert werden, denn die infizierten Meerschweinchen gingen an typischem Ödem zu grunde, u. aus der Milz liesen sich die anaeroben Bakterien kultivieren. Dagegen blieben Impfungen von Meerschweinchen mit 2 ccm reiner Moschustinktur erfolglos. Trotzdem wird man deshalb die Möglichkeit, dafs die Ödembacillen, resp. ihre Sporen in der Moschustinktur vorkommen können, nicht bestreiten dürfen, u. zwar deshalb nicht, weil die Tinktur aus den Beuteln ohne Einw. der Hitze u. mit nur geringen Mengen A. gewonnen wird. (CBk. **9**. 303. März.) PROSKAUER.

M. Nencki, *Die isomeren Milchsäuren als Erkennungsmittel einzelner Spaltpilzarten.* Vf. hatte in Gemeinschaft mit N. SIEBER (**89**. II. 849) gefunden, dafs der Microc. acidi paralactici, aus den Geschwülsten der mit Rauschbrand infizierten Meerschweinchen gezüchtet, Glykose unter Bildung von Rechtsmilchsäure zers. Seitdem sind wiederholt Spaltpilze angetroffen worden, die optisch aktive Milchsäure bilden, u. a. von SCHARDINGER die Linksmilchsäure (**91**. I. 44). Da die meisten fakultativen und obligaten Anaeroben, welche Kohlehydrate vergären, daraus in wechselnden Mengen Milchsäure produzieren, so erwächst bei bakteriol.-chem. Untersuchungen die Notwendigkeit nicht allein zu konstatieren, dafs eine Spaltpilzspezies Zucker in Milchsäure umwandelt, sondern auch anzugeben, ob die Säure optisch inaktive oder Rechts-, bez. Linksmilchsäure ist, da man auf diese Weise sofort Bakterien differenzieren kann. Um die Zersetzungsprodd. durch Bakterien zu ermitteln, l. man in 1 l Rinderbouillon oder in 1%-iger Lsg. von Pepton Chapoteau 50—80 g des

zu unters. Kohlehydrates, Glycerins oder mehratomigen A., auf je 1 l der Lsg. fügt man 20—30 g schwachgeglühten, kohlensauren Kalk hinzu u. sterilisiert 20 Minuten lang im Autoklaven bei 115° C. Diese Nährfl. wird geimpft u. bei Bruttemperatur entweder mit dem Wattepfropf verschlossen stehen gelassen, oder, falls der Vers. anaerobiotisch ausgeführt werden soll, mit sterilisiertem, doppelt durchbohrtem u. mit Zu- und Ableitungsrohr versehenem Kautschukstopfen verschlossen. Die Luft wird durch N oder CO_2 ausgetrieben. Nach 2—4 Wochen prüft man die Kultur auf Reinheit mikr., titriert den Gehalt des unzersetzten Zuckers in einer Probe, giefst die Fl. vom Bodensatze ab u. fällt mit Oxalsäurelsg. Der Bodensatz enthält manchmal neben $CaCO_3$ auch noch bernsteinsauren Kalk; er wird in wenig HCl gel. und die Bernsteinsäure mit Alkoholäther (2 Ä. auf 1 A.) ausgeschüttelt. — Die mit Oxalsäure versetzte und filtrierte Fl. wird destilliert, wobei sowohl flüchtige Fettsäuren, wie Alkohole übergehen. Das Destillat versetzt man mit Soda u. destilliert wieder. Die auf diese Weise im Destillat befindlichen Alkohole und im Rückstande verbleibenden Fettsäuren werden in folgender Weise getrennt. Die Säuren zieht man mit Ä. aus, der äth. Rückstand wird mit Tierkohle entfärbt u. polaristrobometrisch untersucht, dann mit $Zn(OH)_2$ gekocht, wobei Zinkoxalat ungel. zurückbleibt. Aus dem h. Filtrate kann das wl. bernsteinsaure Zink von dem viel leichter l. Zinklaktat dadurch getrennt werden, dafs das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand aus wenig h. W. umkrystallisiert wird, wobei das bernsteinsaure Zink ungel. hinterbleibt. War der saure Ätherextrakt optisch aktiv, so ist auch ein Zinklaktat mit 12,9% Krystallw. zu erwarten. Die völlige Gewifsheit über die Natur der Milchsäure giebt die polaristrobometrische Unters. des Zinksalzes. Da die Drehung der k. gesättigten Lsg. des Salzes nur eine schwache ist, so mufs die Lsg. möglichst farblos sein. Manche Spaltpilze, z. B. Microc. acidi paralact., längere Zeit auf festem Nährboden kultiviert, verlieren allmählich ihre Gärtüchtigkeit, d. h. zers. ceteris paribus viel geringere Zuckermengen. (CBk. **9**. 304—6. März. [5/2.] Bern.) PROSKAUER.

E. Nickel, *Zur Biochemie der Bakterien.* Die Abhandlung enthält eine mathematisch-abstrakte Betrachtung über die Wirkungsweise der Tuberkelbacillen. Aus seinen Gleichungen zieht Vf. u. a. den Schlufs, dafs im Hinblick auf die Entwickelungszustände der Krankheit bei verschiedenen Individuen die Dosierung des Tuberkulins — Vf. nennt es Nekrosin — umgekehrt arithmetisch proportional sein mufs dem Krankheitsstadium. (CBk. **9**. 333—36. März. [Febr.] Berlin.) PROSK.

Physiologische Chemie.

Studemund, *Zur Lehre vom Eiweifsbedarf des gesunden Menschen.* Die Durchschnittswerte, welche VOIT für das tägliche Kostmafs eines normalen erwachsenen Arbeiters von mittlerer Gröfse und mittlerem Gewichte bei mittlerer Arbeitsleistung gefunden hat, sind bekanntlich: 118 g Eiweifs, 56 g Fett, 500 g Kohlehydrate. Zahlreiche Unterss. der jüngsten Zeit sprechen dagegen dafür, dafs VOIT die geforderten Eiweifsmengen zu hoch bemessen hat. Die Erklärung für diese verschiedenen Resultate liegt jedenfalls zum grofsen Teile in der Verschiedenheit der Umstände, unter denen die untersuchten Personen gelebt u. sich ernährt haben. VOIT hat zu seinen Unterss. jedenfalls kräftige Leute benutzt, die in München in guten Verhältnissen lebten, während MEINERT, der 52 g als den niedrigsten Wert für den täglichen Verbrauch angiebt, seine Unterss. bei sächsischen Arbeiterfamilien gemacht hat, die in sehr dürftigen Verhältnissen lebten. Um den richtigen Durchschnittswert für den täglichen Stoffumsatz eines normalen erwachsenen Menschen zu finden, kommt es einerseits auf eine möglichst grofse Anzahl der zu untersuchenden Personen, anderer-

seits aber ganz besonders auf die genaue Kontrollierung der Lebensweise der Betreffenden an. In dieser Beziehung bietet das Militär ein sehr günstiges Untersuchungsmaterial, u. Vf. hat daher an Rekruten, angefangen mit deren Einstellung bis zur Vollendung der Ausbildung, entsprechende Beobachtungen angestellt. Der Durchschnittswert der Ernährung jedes Mannes von den 47 eingestellten Rekruten betrug 113 g Eiweifs, 54,3 g Fett und 551,8 g Kohlehydrate. Der Vergleich der Körpergewichtsbestimmung vor und nach der Versuchszeit ergab, dafs von den 47 Rekruten 34 Mann an Körpergewicht zugenommen, 3 Mann ihr Anfangsgewicht behalten und 5 Mann an Körpergewicht abgenommen hatten. Aufserdem war ein Rekrut während der Ausbildungszeit gestorben, und vier waren teils entlassen, teils abkommandiert worden, so dafs sie sich der weiteren Unters. entzogen hatten. Der einzelne Mann hatte im Durchschnitte während eines Zeitraumes von 92 Tagen 3,5 kg zugenommen, also 38 pro Tag. Setzt man diese Gewichtszunahme auf Rechnung der Muskelsubstanz, so mufs bei der Berechnung des durchschnittlichen täglichen Eiweifsverbrauches 20% davon, also 7,6 g pro Kopf und Tag in Abrechnung gebracht werden, die täglich in Körpersubstanz übergegangen, d. h. angesetzt sind. Dieses Quantum von 7,6 g ist also noch von dem Eiweifsquantum abzuziehen, welches als dasjenige der täglichen Einfuhr oben berechnet wurde. Geschieht dies, so erhält man als Durchschnittswert des Verbrauches an Nährmaterial pro Kopf und Tag 105,4 g Eiweifs, 54,3 g Fett, 551,8 g Kohlehydrate.

Die obige Menge 113,0 g Eiweifs, 54,3 g Fett, 551,8 g Kohlehydrate ist also nicht nur völlig ausreichend gewesen zur Erhaltung des Körpers in seinem stofflichen Gleichgewichtszustande, sondern sogar noch zur Bildung eines nicht ganz unerheblichen Ansatzes, wobei die Dienstleistungen der Rekruten zweifellos mehr als mittlere Arbeitskraft in Anspruch nehmen. Auch diejenigen Rekruten, die das von Voit geforderte mittlere Körpergewicht von 65 kg hatten oder überschritten, hatten noch teilweise beträchtlich an Körpergewicht zugenommen. (PAr. **48.** 578—91. Rostock.) Sachsse.

Hultgren u. **Landagren,** *Ernährung bei freigewählter Kost.* Vff. untersuchten die freigewählte Kost von sechs Individuen. Die Nahrung bestand aus Weifsbrot, Schwarzbrot, Milch, Fleisch, Fisch, Wildpret, Butter, Sahne, Eier, Bier und Wein. Dieselbe wurde nach Volum oder Gewicht genau bestimmt. Wird die tägliche Kost auf ihren Wärmewert berechnet (1 g Eiweifs und Kohlehydrat gleich 4,1 Cal., 1 g Fett gleich 9,3 Cal.), so ergeben sich für sechs Individuen, deren Körpergewicht 61, 60, 68, 79, 72, 96 kg betrug, 2800, 2910, 3010, 3070, 3370, 3200 Cal. oder pro Kilogramm Körpergewicht 46, 49, 44, 39, 47, 33 Cal. Das Verhältnis von Eiweifs zum Fett u. Kohlehydraten schwankte bei den sechs Personen nur zwischen engen Grenzen, während sich die aufgenommene Nahrung in bezug auf den Gehalt an Eiweifs, Kohlehydraten und Fett innerhalb sehr weiter Grenzen sogar bei derselben Person von Tag zu Tag bewegte. Das Eiweifs war an dem Gesamtwärmewert der Nahrung bei den sechs Individuen mit 20, 18, 18, 18, 20 u. 19% beteiligt, obwohl die gesamte Menge des aufgenommenen Eiweifses 116, 102, 121, 135, 163, 137 g pro Tag betrug. Durch den Harn wurden ausgeschieden 16,3, 12,3, 18, 19,1, 23,6 und 19,2 g N. Von dem aufgenommenen W. erschien bei allen sechs Personen rund 10% im Harne wieder. (Bied. **20.** 180. März.) Sachsse.

Hanriot u. **Charles Richet**, *Gasaustausch bei der Atmung des Menschen.* Vff. berichten ausführlich über ihre Arbeit, deren Methode u. deren vorläufige Resultate bereits vor einigen Jahren (**87.** 339. 1047) mitgeteilt wurde. Im Mittel aller Verss., d. h. abgesehen von dem Alter der Individuen, der Verdauung u. der Arbeit betrug die Atmung 10 l Luft auf das Kilogramm und pro Stunde. Die erzeugte CO_2 war 0,65 g, das Verhältnis zwischen CO_2 zu O_2 0,84 u. die Menge der CO_2 in der aus-

geatmeten Luft 3,5%. Alle diese Zahlen sind während des Fastens viel geringer: 8,5 l Atmung, 0,5 g CO_2, 0,78 respiratorischer Quotient und 3,25% CO_2 in der ausgeatmeten Luft. Während der Verdauung dagegen: 9,5 l, 0,57 CO_2, 0,84 respiratorischer Quotient, 3,30% CO_2 in der ausgeatmeten Luft. Der Überschufs der Verdauung ist daher in runden Zahlen 1 l pro Kilogramm u. Stunde, mit einem Überschufs an CO_2 von 0,07 g. Der respiratorische Quotient ist um so höher, je mehr Kohlehydrate in der Nahrung sind, und kann nach einer ausschliefslichen Ernährung mit solchen die Einheit überschreiten. Ernährung mit Fetten u. N-haltigen Stoffen modifizieren die Atmung und den respiratorischen Quotienten nur wenig. Nach einer Nahrung, die gemischt ist oder aus Kohlehydraten besteht, beginnt die stärkere Ausscheidung von CO_2 mit der lebhafteren Atmung ungefähr 1 Stunde nach der Aufnahme, und das Maximum dieser Vorgänge tritt $2^1/_2$—$3^1/_2$ Stunden nachher ein.

Der respiratorische Quotient ist unter sonst gleichen Umständen um so höher, je beträchtlicher die absolute Menge der ausgeatmeten CO_2 ist, oder mit anderen Worten, der absorbierte Sauerstoff schwankt weniger als die ausgeatmete CO_2. Ist einmal der nüchterne Zustand erreicht, also in ungefähr 12 Stdn., so vermindert sich der respiratorische Quotient, die absolute Menge der ausgeatmeten CO_2 u. die Atmung nur noch sehr langsam. Die Atmung steht im strengen Verhältnis zur Menge der ausgeatmeten CO_2, so dafs man aus dem Mafse der Atmung die Menge der in den Geweben produzierten CO_2 sehr annähernd ableiten kann. Das Minimum der Atmung bei einem normalen ausgewachsenen Menschen ist (während des Wachens) 6,6 l und das Minimum der ausgeatmeten CO_2 0,425 g. In der Intensität der Respiration bestehen tägliche Schwankungen. Bei konstanter Ernährung u. ebenso bei konstantem Fasten steigt der Austausch, wie die Schwankungen in der thermischen Kurve voraussehen lassen von 8 Uhr Morgens bis 8 Uhr Abends an und fällt von da an wieder.

Medikamente sind von Einflufs auf den Gasaustausch. Glycerin (die Versuchsperson nahm 60 g ein) erniedrigt den Gasaustausch, Chininsulfat hat einen ähnlichen, aber weniger hervortretenden Einflufs. Morphin vermindert die Atmung sehr stark, die CO_2-Produktion etwas weniger, so dafs das prozentische Verhältnis der CO_2 in der ausgeatmeten Luft sehr stark wird. Kalte Bäder u. niedrigere Temperatur vermehren den Gasaustausch. Diese Einw. überdauert manchmal den Kältezustand. CO_2, welche per Rectum eingeführt wird, wird rasch absorbiert, sie beschleunigt die Respiration, und man findet sie als Überschufs ganz in dem durch die Lungen ausgeatmeten Gase wieder. In dem Zustande hysterischer Lethargie ist der Gasaustausch vermindert und die Sensibilität der Nerven geschwächt, in dem Grade, dafs bei einem Vers. mit einer 56 kg schweren Frau in 36 Minuten eine totale Atmung von 4,72 l stattfand. Bei einem Individuum, welches 269 g Kohlenstoff in Form von Nahrung zu sich nahm, wurden 208 g C durch die Lungen (78%) wieder abgegeben, 26 g (10%) durch den Urin u. die Exkremente, u. 35 g (12%) wurden fixiert, was einer täglichen Gewichtsvermehrung von 300 g entspricht. Mit 230 g C in der Nahrung betrug die Abscheidung durch die Lungen 190 g (82%) durch die Exkremente und den Harn 26 g (12%), während 14 g (6 %) fixiert wurden. Tägliche Gewichtsvermehrung 112 g.

Muskelarbeit beeinflufst die Atmung unter allen Verhältnissen am stärksten. Am stärksten wächst die ausgeatmete CO_2, der absorbierte Sauerstoff wächst ebenfalls, aber etwas weniger. Bei schwacher Arbeit kompensiert die Atmung den Überschufs in der CO_2-Produktion, bei starker Arbeit ist die Atmung unzureichend, und das prozentische Verhältnis der CO_2 in der ausgeatmeten Luft wird höher als im normalen Zustande. Wenn das prozentische Verhältnis 4,5 erreicht, so tritt schwerer Atem ein. Eine liegende Person atmet weniger CO_2 aus, als wenn sie sitzt, u. wenn sie sitzt weniger, als wenn sie steht. Während der Ruhe, welche den Muskel-

kontraktionen folgt, tritt zuerst lebhaftere Atmung ein wegen der in dem Blute angehäuften CO_2, dann eine Verminderung der Atmung, als ob die Nervenzentren erschöpft u. weniger sensibel waren als während der Ruhe.

Für 100 kgm absorbieren wir 0,3 l Sauerstoff mehr u. entwickeln 0,4 l CO_2 mehr. Macht man die Annahme, daſs Glykose verbrannt wird, so findet man, daſs 0,8 g CO_2 800 kgm entspricht, folglich ist die wirkliche Verwertung $^1/_9$ der theoretischen. Macht man dieselbe Annahme u. nimmt als Grundlage den absorbierten Sauerstoff, so findet man eine 645 kgm entsprechende Verbrennung mit einer Verwertung von $^1/_7$ der theoretischen. Man kann also annehmen, daſs die genaue Zahl für den tierischen Organismus zwischen $^1/_7$ und $^1/_9$ liegt. (An. [6.] **22**. 495—559. April.)
SACHSSE.

S. Gabriel, *Der Nährwert verschiedener Eiweiſskörper.* Bei der Besprechung eines von KERN u. WATTENBERG angestellten Versuches über den Einfluſs eines einseitig gesteigerten Zusatzes von Eiweiſsstoffen zum Beharrungsfutter auf den Gesamtstoffwechsel des ausgewachsenen Tieres hat PFEIFFER bemerkt, daſs die von GABRIEL auf grund eines Fütterungsversuches vertretene Ansicht, daſs das Fleischmehleiweiſs den Ansatz mehr begünstige, als andere Eiweiſskörper, speziell Conglutin in den Resultaten des erstgenannten Vers. keine Stütze findet. Vf. verteidigt seine Ansicht gegen PFEIFFER u. setzt die Unterschiede zwischen seinen Vers. u. denen von KERN u. WATTENBERG auseinander, die von PFEIFFER nicht in genügendem Umfange gewürdigt worden sind. Sonst würden ihn seine Erwägungen wohl zu dem Schlusse geführt haben, daſs der Vers. von KERN und WATTENBERG seiner ganzen Anlage nach nicht geeignet war, einen Unterschied im Nährwerte des Conglutins u. Fleischmehles mit Deutlichkeit hervortreten zu lassen. (JLw. **38**. 463—67. 18/4.) SACHSSE.

Th. Pfeiffer, *Erwiderung.* Vf. erwidert auf die Bemerkungen GABRIEL's (siehe vorst. Ref.) u. kommt abermals zu dem Schlusse, daſs der von demselben konstatierte eklatante Unterschied zwischen der Wirkung von Conglutin und Fleischmehl in seiner Verallgemeinerung nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. (JLw. **38**. 469—70. 18/4.)
SACHSSE.

H. Weiske, *Übt anhaltende Aufnahme von sauren Mineralsalzen einen Einfluſs auf die Zusammensetzung der Knochen aus?* Frühere Arbeiten des Vfs. hatten als Resultat ergeben, daſs durch lange anhaltende Beigabe von verd. Schwefelsäure zu einem aus Heu u. Körnern bestehenden Futter nicht nur der Mineralstoffgehalt der Knochen des Schafes eine deutlich wahrnehmbare Verminderung erfährt, sondern daſs auch das Fleisch eines solchen Tieres bezüglich seines Kalkgehaltes hierdurch in sehr bemerkbarer Weise beeinfluſst wird und von diesem Mineralbestandteile wesentlich weniger enthält, als bei normaler Ernährung ohne Säurebeigabe. In ähnlicher Weise wirkt nach Versuchen anderer Forscher auch die Milchsäure. Weitere Versuche sollten nun ergeben, ob auch die sauren Mineralsalze, namentlich das saure phosphorsaure Natrium, NaH_2PO_4, eine der Schwefelsäure u. Milchsäure analoge Wirkung auf die Knochen äuſsert. Die Verss. wurden mit Kaninchen angestellt, die mit Wiesenheu ad libitum, sowie mit 25 g Hafer pro Stück u. Tag u. mit Rüben u. Kartoffeln gefüttert wurden u. auſserdem Na-Phosphat erhielten, welches auf ihre Entwickelung keinen störenden Einfluſs ausübte. Der Konsum an Na-Phosphat betrug während der 340-tägigen Versuchszeit pro Tag und 1 kg Lebendgewicht ca. 0,66 g.

Der Harn aller Abteilungen (d. h. der mit Phosphat gefütterten Tiere und der ohne Phosphat in derselben Weise gefütterten Kontrolltiere) reagierte stets alkal. Die Untersuchung des Harns ergab bei den ohne Phosphat (I) u. mit Phosphat (II) gefütterten Kaninchen folgende Zahlen:

	Asche	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	P_2O_5
I	10,44	1,12	0,69	1,46	4,84	0,43	0,13
II	11,06	0,96	0,40	1,19	4,09	0,52	0,42

Die Zahlen, welche sich bei I auf 583,8 g, bei II auf 854,7 g Harn beziehen, die während derselben Zeit entleert wurden, zeigt deutlich, daſs von der Gesamtasche bei der Phosphatabteilung etwas mehr im Harne ausgeschieden worden war, als von der phosphatfreien Abteilung, auch im Verhältnisse von Basen u. Säuren treten in beiden Abteilungen Unterschiede hervor.

Dagegen machte sich in der Zus. der Knochen der Versuchstiere irgend welcher ins Gewicht fallende Unterschied nicht bemerkbar. Sofern daher infolge der lange anhaltenden Aufnahme von saurem Phosphat etwa eine Mineralstoffentziehung stattgefunden hatte, so konnte dieselbe nur eine sehr geringe gewesen sein. (LVSt. **39.** 17—30. 18/4. [November] Breslau. Tierchem. Inst. d. Univ.) SACHSSE.

Agrikulturchemie.

F. Lehmann, *Bericht über die Thätigkeit der Versuchsstation Weende-Göttingen.* Vf. schildert die Thätigkeit der Station in den vergangenen 30 Jahren und entwirft ein Programm für die Versuche in der nächsten Zukunft. (JLw. **38.** 435—61. 18/4.) SACHSSE.

Julius Stoklasa, *Die wasserlöslichen Verbindungen der Phosphorsäure in den Superphosphaten.* Bei Einw. freier Phosphorsäure auf Dicalciumphosphat bildet sich Monocalciumphosphat:

$$CaHPO_4 . 2H_2O + H_3PO_4 = CaH_4(PO_4)_2 + H_2O$$

bis zur Sättigung, d. h. bis in der Lsg. auf 1 Fl. Monocalciumphosphat 200 Tle. W. kommen. (Bei weiterer Konzentration würde dann umgekehrt wieder eine Zers. des Monocalciumphosphats eintreten, vgl. **90.** II. 761.) Nachdem die Lsg. gesättigt ist, bleibt das Diphosphat neben der freien Phosphorsäure unverändert. Wenn das Monophosphat freie P_2O_5 enthält, so bildet sich von dem beigemengten Diphosphate und freier Phosphorsäure das Monophosphat bis zur vollständigen Sättigung der Lsg. 1 : 200. Monocalciumphosphat wird von Dicalciumphosphat nicht zers. Dagegen wird Monocalciumphosphat von dem Tricalciumphosphat nach folgendem Schema zers.:

$$3CaH_4(PO_4)_2 . H_2O + 3Ca_3(PO_4)_2 . 2H_2O + 13H_2O = 12CaHPO_4 . 2H_2O.$$

Im trockenen Zustande wird das Monophosphat in weit kürzerer Zeit von dem Triphosphate zers. als in Lsg. Ist neben dem Mono- und Triphosphate noch freie Phosphorsäure vorhanden, so bildet letztere mit dem Triphosphate das Diphosphat, und das Monophosphat bleibt unverändert, sobald das Triphosphat nicht überschüssig ist. Ist letzteres der Fall, so verbindet sich die Phosphorsäure mit einem Mol. des Triphosphats und bildet Diphosphat. Der übrige Teil des Triphosphats bildet mit dem Monophosphat wieder das Dicalciumphosphat. (LVSt. **38.** 401—10. 10/4.) SACHSSE.

J. H. Vogel, *Stickstoffverlust beim Faulen stickstoffhaltiger Substanzen und die Mittel, denselben zu verhüten.* Vf. wendet sich gegen die früher (**90.** I. 1064) mitgeteilten Ansichten von KRAUSE u. rät von der Verwendung von Superphosphat als Konservierungsmittel des Stalldüngers ab, weil er die voraussichtlichen Verluste an l. Phosphorsäure für weit gröſser hält, als die etwaigen N-Verluste, die hier überhaupt in Frage kommen können. Ein anderer Übelstand bei Verwendung von Superphosphat ist der, daſs die Phosphorsäure nicht, wie KRAUSE das annimmt, mit dem im Dünger gebildeten Ammoniak in phosphorsaures Ammoniak übergeht, viel-

mehr aus dem wasserlöslichen in einen schwerlöslichen Zustand übergeführt wird, wodurch die Rentabilität dieses Einstreumittels sehr herunter gedrückt wird. Bezüglich des Gipses bestätigt KRAUSE die schon bekannte Thatsache, dafs derselbe eher eine gärungsbefördernde als hemmende Eigenschaft hat. Trotzdem ist der Gips, in richtiger Weise angewandt, als ein ausgezeichnetes Konservierungsmittel zu betrachten, weil er eine seinem Gehalte an Schwefelsäure äquivalente Menge von Ammoniak zu binden vermag. Die etwaigen Verluste an freiem N bei der Anwendung von Gips ohne Zusatz l. Phosphorsäure sind schwerlich auch nur annähernd so grofs, wie der durch Bindung des Ammoniakstickstoffes entstehende Vorteil desselben. Vf. glaubt, denjenigen Landwirten, die aus pekuniären Gründen von der Anwendung des Phosphorsäure enthaltenden Gipses absehen wollen, den Gips, falls er billig zur Verfügung steht, nicht genug empfehlen zu können. Dem Gips zugefügte wasser- oder citratlösliche Phosphorsäure nimmt ihm diese nachteilige, gärungsbefördernde Eigenschaft, doch ist die Anwendung eines Präparates, das die Phosphorsäure im citratlöslichen Zustande enthält, vorzuziehen, da durch die Einw. des beim Gären des Düngers entstehenden Ammoniaks die wasserlösliche Phosphorsäure in die citratlösliche Form zurückgeht. (JLw. **38**. 327—34. 18/4. [Mai 1890.] Coimbra.) SACHSSE.

P. P. Dehérain, *Zusammensetzung der Drainwässer*. Vf. hat die Drainwässer von vier verschiedenen Bodenarten auf Salpetersäure untersucht u. fand die Unterschiede in den Gehalten aufserordentlich stark. Auf das Hektar umgerechnet, ergab sich der Verlust an Stickstoff in Form von Salpetersäure von März bis November in den vier Fällen zu:

I	II	III	IV
152,4 kg	128,1 kg	62,5 kg	45,2 kg

Die beiden ersten Böden mit den starken Verlusten, aus dem Norden Frankreichs stammend, enthielten trotzdem weniger Stickstoff als die beiden anderen. Auch zwischen dem Wasserhaltungsvermögen und der Menge der entstehenden Nitrate bestehen keine einfachen Beziehungen. Der Boden I, welcher am energischsten nitrifiziert, hält auch das W. am stärksten, der Boden IV am wenigsten, die Böden II und III haben dieselbe wasserhaltende Kraft. Von Bedeutung ist dagegen, dafs die wenig nitrifizierenden Böden III u. IV humusreicher als die anderen sind, weil nach WARINGTON u. WINOGRADSKY Reichtum an organischer Substanz hemmend auf die Nitrifikation einwirkt. So wünschenswert eine rechtzeitige Nitrifikation im Frühjahre ist, so schädlich ist dieselbe nach der Ernte, u. man mufs daher Mafsregeln ergreifen, um in diesem Falle Verlusten vorzubeugen. Vf. hat daher vorgeschlagen, in die umgebrochenen Stoppeln schnell wachsende Pflanzen einzusäen, wie Senf, Raps und dergleichen, um damit den Stickstoff festzulegen.

Um den Erfolg einer solchen Mafsregel zu prüfen, wurden im Jahre 1890 mehrere Parzellen nach der Ernte mit Raps besät. Unglücklicherweise waren freilich die Verhältnisse des Herbstes dem Vers. nicht günstig. Die Monate August bis Oktober waren verhältnismäfsig trocken, und erst im November fingen die Drains wieder an zu laufen, trotzdem waren aber die erhaltenen Resultate sehr deutlich. In den Drainwässern, welche von 1 ha nackter Erde vom 1—7. November abliefen, war nämlich an Salpetersäurestickstoff enthalten:

Nach Rüben, im Oktober geerntet	7,5 kg
Nach Mais, im August geerntet	14,5 kg
Nach Hanf, im August geerntet	10,5 kg

Dagegen betrug der Gehalt an Salpetersäurestickstoff auf zwei anderen bestandenen Parzellen:

Nach Hafer-Raps . . . . 0,37 kg
Nach Erbsen-Rübsen . . . . 0,51 kg

Der Verlust ist also sehr gering geworden. Einen anderen Beweis für die Zweckmäfsigkeit der Mafsregel boten Kulturen in grofsen Töpfen, deren Pflanzen im November vom Frost überrascht zu grunde gingen. Die Menge des aus diesen Töpfen am 28. Novbr. abfliefsenden W. in Kubikzentimetern u. den Gehalt desselben an Salpetersäurestickstoff in Milligrammen zeigen die Zahlen unter I. Als Ende Januar die Erde wieder auftaute, und das W. wieder abflofs, wurde die Menge desselben nebst dem darin enthaltenen Stickstoff wieder bestimmt, u. diese Bestimmungen ergaben die Zahlen unter II:

	I		II	
Kulturen von Raps . . .	2000	1	2860	25
Kulturen von Rübsen . .	1400	7	3045	35
Ohne Kultur	2098	79	3420	53
Ohne Kultur	2198	55	3144	49
Ohne Kultur	1454	34	2952	33

Bei den Verss. unter I waren die Pflanzen lebend, bei den Verss. unter II tot. Die Stickstoffverluste, die das Feld durch das Abziehen der Salpetersäure erleidet, sind unter Umständen sehr beträchtlich. Sie betrugen für das Versuchsfeld von Grignon im Oktober 1889 72 kg Salpetersäurestickstoff pro Hektar, entsprechend 450 kg Chilesalpeter. Dieser Verlust ist grofs genug, um die Kosten des vom Vf. empfohlenen Verfahrens aufzuwiegen, namentlich da man das Umbrechen der Stoppeln, das einmal ausgeführt werden mufs, nicht rechnen kann. Sind die Verluste infolge anderer Witterungsverhältnisse wie im Jahre 1890 gering, dann fragt es sich freilich, ob die zur Festhaltung der Salpetersäure notwendigen Kulturen zu empfehlen sind. Vf. glaubt dies jedoch in jedem Falle thun zu können, meint aber, statt ausschliefslich Cruciferen anzuwenden, sollte man Leguminosen, z. B. Wicken oder ein Gemenge derselben mit Raps benutzen. (Cr. **112**. 465—69. [2/3.*].) Sachsse.

L. L'Hôte, *Stickstoffhaltige Substanz der Ackererde.* 100 Teile der untersuchten Böden enthielten Stickstoff:

Gartenerde	0,372—0,369
Getreideboden	0,087—0,086
Getreideboden	0,140—0,136.

100 Teile der aus diesen Böden in gewöhnlicher Weise extrahierten Humussubstanzen enthielten 4,78 (Gartenerde), 6,07 und 5,44 (die zwei Getreideböden) Teile Stickstoff. Die organischen Substanzen des Bodens werden aus ihren Lsgg. auch durch Eisenchlorid gefällt. (Journ. d'agriculture pratique 1890. **2**. 365—66. Bied. **19**. 795—96. Dezember 1890.) Sachsse.

Berthelot u. **G. André**, *Eigentümlicher Geruch der Ackererde.* Man kennt den eigentümlichen Geruch der Ackererde z. B. nach kurzem Regen. Nach den Verss. der Vff. ist dieser Geruch bedingt durch eine organische, neutrale Verbindung der aromatischen Reihe, welche sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Der Geruch ist durchdringend, fast scharf, ähnlich wie bei den Campherverbindungen. Die neue Substanz ist weder eine Säure, noch ein Alkali, noch ein normales Aldehyd. Sehr konz. wss. Lsg. ist durch Kaliumcarbonat fällbar, wobei ein harziger Ring entsteht. Mit Kali erhitzt, entwickelt sie einen scharfen Geruch, dem Aldehyd ähnlich. Ammoniakalische Silberlsg. wird nicht reduziert. Unter den üblichen Bedingungen erhält man mit der fraglichen Substanz einen Jodoformniederschlag. (Cr. **112**. 598—99. [23/3.*].) Sachsse.

A. Stutzer, *Futtermittelanalysen mit besonderer Berücksichtigung der Proteïnstoffe.* Vf. teilt eine grofse Anzahl solcher Analysen mit, die deshalb namentlich von Interesse sind, weil der in Form von Nichtproteïn, Eiweifs und unverdaulicher Substanz vorhandene Stickstoff einzeln ermittelt wurde. (LVSt. **38**. 469—77. 10/4.) SACHSSE.

Julius Kühn, *Versuche zur Bekämpfung der Rübennematoden.* Zu diesem Zweck hat sich die vom Vf. empfohlene Aussaat von Fangpflanzen bis jetzt am besten bewährt. Es ist die Aufgabe, die Würmer durch geeignete Nährpflanzen gleichsam einzufangen, um sie dann durch Zerstörung derselben mit zu vernichten. Als beste Fangpflanze hat sich der Sommerrübsen bewährt. Werden vier Fangpflanzensaaten nacheinander während eines Jahres angesät u. rechtzeitig in vorschriftsmäfsiger Weise zerstört, dann sind die Nematoden in solcher Weise vermindert, dafs Äcker, welche bei stärkster Düngung nur 60 Zentner oder noch weniger Zuckerrüben pro Morgen trugen, schon im nächsten Jahre eine Ernte an geputzten zuckerreichen Rüben von 185 Ztr. und mehr pro Morgen lieferten, wie sie dem Ertrage rübensicherer Böden der betreffenden Feldlage und des betreffenden Jahres entsprechen. Durch dieses Verfahren werden aber die Nematoden nicht gänzlich vernichtet, und es ist deshalb erforderlich, nach einem Jahre gründlicher Reinigung auch später noch das Niederhalten der Nematoden durch geeignete Mafsnahmen zu bewirken. Vf. hat zu diesem Zwecke namentlich auch den Anbau von Hanf versucht, womit es in der That gelang, die Nematoden in solchem Mafse niederzuhalten, dafs normale Rübenernten gewonnen werden konnten. Es gelang aber bis jetzt nicht, eine befriedigende Verwertung des Hanfes zu erzielen, da die gewöhnlichen Zubereitungsmethoden desselben in dem Grofsbetriebe der Zuckerrübenwirtschaften nicht durchführbar sind. Die Lsg. dieser Aufgabe scheint indes durch eine von RAABE konstruierte Maschine bevorzustehen. Die bisherigen Schwierigkeiten mit Hanf veranlafsten aber Vf., nach weiteren Pflanzen zu suchen, welche vor ihrem Anbau eine Frühjahrsfangpflanzensaat gestatten. Geeignet sind hierzu Frühkartoffeln, die als Spätkartoffeln gebaut werden. Es werden Sorten mit kürzerer Entwickelung spät ausgelegt, um vorher eine Fangpflanzensaat zerstören zu können. Die Verss. allerdings nur eines Jahres u. an einer Örtlichkeit ergaben, dafs die Kartoffeln bei dem Anbau nach Zerstörung zweier Fangpflanzensaaten in Bezug auf die Quantität eine befriedigende und in Bezug auf Qualität eine durchaus normale Ernte liefern. Wo die Rübenerträge pro Morgen bis zu 100 Ztr. u. darunter gesunken sind, da ist das Opfer eines Brachjahres mit vier Fangpflanzensaaten unerläfslich, wo aber die Nematoden noch weniger um sich gegriffen haben, da wird sich höchst wahrscheinlich durch Kartoffelbau mit zwei Fangpflanzensaaten im Frühjahre nicht nur ein weiteres Sinken der Erträge verhüten, sondern allmählich auch die volle normale Ertragsfähigkeit zurückgewinnen lassen. Man begnüge sich aber ja nicht mit einer Fangpflanzensaat, wo deren zwei im Frühjahre ausgeführt werden können. (Sep.-Abdr. v. Vf. 1—7. [4/3.] Halle.) SACHSSE.

Alexander Cserháti, *Versuche über den Grünmais.* Dieselben beziehen sich vorwiegend auf die Lsg. von drei Fragen: 1. Giebt es Pflanzen, welche einen gröfseren Massenertrag liefern als der Grünmais? 2. Welches ist die geeignete Reihenweite für Grünmais? 3. Welche Maissorte eignet sich am besten zum Grünmais? In Bezug auf die erste Frage kamen zum Vergleich mit dem Mais Perlhirse (Penicillaria spicata), Teosinte (Reana oder Euchlaea luxurians), der gewöhnliche u. der Zuckersirk (Sorghum vulgare u. saccharatum). Unter allen Rauhfutterpflanzen, welche sich bei geringem Proteïngehalte durch Massenertrag auszeichnen, nimmt nach diesen Verss. der Mais die erste Stelle ein und verdient die gröfste Berücksichtigung. Alle übrigen stehen ihm entweder durch geringere Qualität, weniger Ertrag, event. gröfseres Wärmebedürfnis nach. Auf einem Boden, welcher nicht leicht austrocknet, giebt die dichte Saat mehr u. besseren Futtermais als die weite. Letztere ist höchstens dann

zu empfehlen, wenn spät angebaut wird, und der Boden wenig Feuchtigkeit besitzt. In Deutschland baut man als Futtermais fast allgemein den amerikanischen Pferdezahnmais, da man annimmt, dafs dieser den gröfsten Ertrag liefert. Die Verss. des Vfs. bestätigen diese Ansicht. Indes darf man den Wert einer Maissorte nicht nur von diesem Gesichtspunkte aus beurteilen. Die Zeit der Blüte, sowie die chemische Zus. mufs ebenfalls mit in Betracht gezogen werden, und in vielen Fällen ist es zweckmäfsig, mehrere Sorten, frühe und späte, anzubauen. (JLw. **28**. 349—74. 18/4.)
SACHSSE.

W. May, *Mittel und Wege zur Hebung der Gerstekultur insbesondere für Mälzereizwecke*. Vf. bespricht zunächst die Anforderungen, welche an die Gerste, soweit sie Material für Mälzerei u. Brauerei ist, gestellt werden. Aus diesen Anforderungen sind die Mafsnahmen abzuleiten, die bei der Prod. von Braugerste vom Landwirt berücksichtigt werden müssen. Hierbei wird nach einer kurzen Charakterisierung der dem Gerstenbau zuträglichen Bodenarten das Hauptgewicht gelegt auf den Düngungszustand des Bodens, die Wahl der Gerstensorten, die Beschaffenheit des Saatgutes u. die Behandlung der Gerste nach dem Drusch. (JLw. **38**. 471—88. 18/4.) SACHSSE.

A. Müntz, *Verteilung des Kochsalzes nach der Meereshöhe*. Die auf höheren Alpen weidenden Tiere müssen Salz erhalten, für das sie eine starke Begierde zeigen. Es wird sogar erzählt, dafs diese Tiere das Salz riechen können und Leuten, die solches in der Tasche tragen, daher folgen. Um diesen Punkt zu entscheiden, legte Vf. Schafen, die auf den Abhängen des Pic du Midi zwischen 2300—2700 m Höhe weideten, geschlossene Papierdüten vor, die teils mit Salz, teils mit Erde gefüllt waren. Gegen die Düten mit Erde verhielten sich alle Schafe teilnahmslos, aber von 14 Schafen gingen neun an die Salzdüten, zerrissen dieselben u. verzehrten den Inhalt. Es scheint also, dafs wenigstens viele dieser Tiere die Eigenschaft haben, das Salz riechen zu können. Die Begierde der bergbewohnenden Tiere nach Salz erklärt sich durch dessen geringe Verbreitung nach der Höhe. Das Salz wird als Salzstaub nach den Kontinenten verbreitet und durch den Regen dem Boden wieder zugeführt. Da aber die Salzteilchen in der Atmosphäre nicht hoch gehen, so sind auch die Regen in gröfserer Meereshöhe viel ärmer an Salz, als solche in geringer Höhe, wie folgende Zahlen für den Gehalt an NaCl pro Liter zeigen:

Regen im Hochgebirge:	Pic du Midi 2877 m	0,34 mg
„ „ Thale:	Bergerac	2,50 „
	Joinville-le-Pont . .	7,60 „

Das W. der Hochgebirgsbäche ist daher fast vollständig NaCl-frei und enthält im Mittel in den Pyrenäen nur 0,9 mg pro Liter. Die Hochgebirgspflanzen haben folglich viel weniger NaCl zur Verfügung als die Pflanzen in den Thälern. Die folgenden Zahlen geben den Gehalt an NaCl pro 100 Tle. in Grammen:

	Heu	Weifser Klee	Thymian	Roggenstroh
Berg	0,254	0,285	0,145	0,054
Thal	1,017	0,505	0,238	0,127

Diese Angaben erklären die Notwendigkeit künstlicher Salzzufuhr für die Tiere in gröfseren Höhen. Trotzdem beobachtet man aber in den Fll. ihres Organismus einen geringeren Gehalt an NaCl, den folgende Tabelle in Grammen u. pro Liter angiebt:

	Kuhmilch	Schafblut	Kaninchenblut
Berg	1,083	0,476	0,397
Thal	1,350	0,610	0,470

(Cr. **112**. 447—49. [23/2.*].) SACHSSE.

Harrington und **Wipprecht**, *Wirkung der Baumwollensaat auf die Butter.* Die Fütterung bei diesen Verss. bestand in abwechselnden Mengen Baumwollensamen oder dessen Mehles und aufserdem in Roggen, Roggenschrot, Weizen- u. Maisschrot, Hafer, Kleie, Ensilage, Sorgho, Erbsenstroh, Hülsenfrüchten, Leinsamen, Heu und Weidegang. Die Butter zeigte je nach der geringeren oder gröfseren Menge des angewandten Baumwollensamens einen niedrigeren oder höheren F. Ebenso fiel u. stieg der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren. Die praktische Bedeutung dieser Verss. finden die Vff. in der vermehrten Festigkeit, welche die Butter für den Handel u. die Verschiffung bei heifser Witterung geeignet mache. Bezüglich der Qualität der Butter ergab sich, dafs Baumwollensamen oder dessen Mehl in der Praxis von gleichem Werte sind, und dafs schon geringe Mengen dieses Futters auf die Qualität der Winterbutter in geringem Grade verschlechternd wirken, während im grasreichen Frühling die Menge desselben ohne Nachteil für die Butter und die Gesundheit der Kühe sehr erhöht werden darf. Im Sommer dagegen, wenn das Gras vertrocknet, u. Zuflucht zur Grünfütterung genommen werden mufs, ist es ratsam, die Menge des Baumwollensamens zu verringern, weniger wegen der Butterqualität, als wegen der Gesundheit u. dem Allgemeinbefinden der Kühe. Baumwollensamen übt einen Einflufs auf die Farbe der Butter aus, indem dieselbe im Sommer je nach der Menge einen um 3—4 Schattierungen helleren Ton annimmt und im Winter sogar bis ins Weifsliche übergeht. (Milchzeitg. **19**. 985—86; Bied. **20**. 174—75. März.) SACHSSE.

F. Holdefleifs, *Das von Seeling'sche Lupinenentbitterungsverfahren.* Das Verfahren besteht im wesentlichen aus einer Extraktion der Lupinen mit W. unter gleichzeitiger Gärung und zweitens aus einer Extraktion mit sd. Kochsalzlsg. Die Entbitterung ist bei diesem Verfahren eine vollständige oder nahezu vollständige. Die entbitterten, etwas salzig schmeckenden Lupinen werden von allen Tieren mit dem gröfsten Appetite verzehrt u. sind höchst gedeihlich. Mit Bezug auf die Gröfse der Verluste an Nährstoffen ist das der Prüfung unterworfene Verfahren nicht besser, aber auch nicht wesentlich ungünstiger, als die besten der bisher gebräuchlichen Methoden, es steht ungefähr auf gleicher Höhe mit den letzteren. Die Verluste verlieren noch dadurch an Bedeutung, dafs die extrahierten N-Mengen vorzugsweise in 2—3 Partien eines konz. Extraktes sich befinden, der mit Bezug auf den N-Gehalt ungefähr den Wert von tierischer Jauche besitzt, also wie dieser ausgenutzt werden kann. Bei solcher Ausnutzung bleiben etwa $^2/_3$—$^3/_4$ der geschwundenen N-Menge wenigstens als Dünger erhalten. Der Verlust der Lupinen an N erreicht eine Höhe bis ca. 16 % der vorher vorhandenen Menge. Es kommen keine Bedenken erregenden Chemikalien zur Verwendung, sondern nur das bei der Fütterung von ausgelaugten Futtermitteln ohnehin wünschenswerte Kochsalz. Das Verfahren ist endlich das einfachste von allen, bedarf die geringste Zahl von Gefäfsen und die kürzeste Zeitdauer für seinen Verlauf. Diese Beschränkung der Zeitdauer wird freilich nur erreicht durch den Umstand, dafs eine Kochvorrichtung notwendig ist, ähnlich wie beim KELLNER'schen Verfahren, welches von den übrigen das einfachste ist. Es läfst sich somit nicht verkennen, dafs das SEELING'sche Verfahren erhebliche Vorzüge besitzt. (JLw. **38**. 335—48. 18/4.) SACHSSE.

Mares, *Fütterung wasserreicher Futtermittel, insbesondere Schlempe.* Vf. hat die Resultate von Fütterungsversuchen mit Schlempe und anderen wasserreichen Futtermitteln von MÄRCKER durch Verss. am Menschen bestätigt. Dieselben haben ergeben, dafs reichliches Wassertrinken eine Vermehrung der ausgeschiedenen N-haltigen Prodd. (Harnstoff) hervorruft. Vf. macht nun in dieser Beziehung auf Folgendes aufmerksam. Nach längerer Fütterung der Tiere mit überschüssiger, sehr wasserreicher Schlempe, zeigt sich bei ihnen eine merkliche Abnahme des Körpergewichtes. Soll diese verhindert werden, so müssen reichlich Eiweifsstoffe dem Futter beigemengt

werden. Die Zugabe von Fett oder Kohlehydraten kann die Gewichtsabnahme nicht verhindern. Die reichliche Zufuhr von W. bringt also eine bedeutende Zers. der Körpereiweifsstoffe hervor. Der Ersatz kann nur durch Eiweifskörper geschehen, nicht durch Fett oder Kohlehydrate. Diese Thatsache deutet allein darauf hin, dafs die Mehrzersetzung nicht vermehrter Kraftäufserung wegen geschieht, wonach der Körper bei sehr wasserreicher Nahrung viel mehr Kraft zu äufsern brauchte, als bei trockener Nahrung. Das W. wirkt also wie ein Gift auf die eiweifsartigen Körperbestandteile u. zers. sie. Vf. hebt nun hervor, dafs das W. die lebendige Substanz, das Protoplasma des Blutes, durch Auflösung tötet, wobei die Eiweifskörper des Protoplasmas zerstört werden. Wird also viel W. auf einmal aufgenommen, so kann die Konzentration der Körpersäfte so herabgesetzt werden, dafs es für das Protoplasma nachteilig wird. Die Beobachtungen MÄRCKER's lassen sich auf diese Weise ungezwungen erklären. (Bied. **20.** 175—76. März.) SACHSSE.

Technische Chemie.

Em. Ed. Metz, *Densimetrische Bestimmung des Phosphors im Roheisen.* Die im Prinzip richtige Methode RICHARD POPPER's (ZA. **10.** 157; **18.** 14), Ndd. ohne vorheriges Filtrieren, Auswaschen und Trocknen auf densimetrischem Wege zu bestimmen, hat sich wegen der schwierigen Einhaltung zu vieler Bedingungen u. umständlichen Umrechnung auf Normaltemperatur in der Praxis nicht eingebürgert. Verf. hat die Methode auf den spezifisch schweren Nd. von Ammoniumphosphordodekamolybdat angewandt u. dabei, um gröfsere Temperaturdifferenzen zwischen den beiden zu einer Bestimmung erforderlichen Pyknometerwägungen zu verhüten, letztere unter möglichst gleichen Bedingungen ausgeführt. — Man findet das Gewicht eines Nd. densimetrisch nach der Gleichung:

$$x = \frac{S}{S - s}(G - g),$$

worin S = D. des betr. Nd.; s = D. der Lsg., in welcher sich der Nd. befindet, G = Gew. des Pyknometers samt Lsg. u. Nd. u. g = Gew. des Pyknometers, mit der Lsg. allein gefällt, bedeutet. — Die Fällung der P_2O_5 in der Roheisenlsg. führt Vf. in einer Art Scheidetrichter (Fig. 67) aus, bei welchem am unteren Ende der Trichterröhre ein Glashalm angebracht ist. Der ganze App. fafst 200—250 ccm, das Rohr *Hi* ca 2 ccm. — *Ausführung.* Man l. 5 g Roheisen nach der $KClO_3$-Methode, scheidet SiO_2 ab, verd. das Filtrat von der SiO_2 auf 500 ccm u. giebt 50 ccm, entsprechend 0,5 g Roheisen, in den Apparat. Darauf setzt man 25 ccm konz. NH_3 zu, sodann tropfenweise konz. HNO_3, bis der entstandene Nd. bei gehörigem Umschwenken sich gel. hat. Die Fl. wird dabei so warm, dafs P_2O_5 auf Zusatz von 100 ccm gewöhnlicher Molybdänlsg. von 60°, Schliefsen von S u. Umschütteln der Lsg. schnell ausfällt. Ist das Lumen von *Hi* so enge, dafs sich Kapillariiätseinflüsse geltend machen, so erzielt man eine homogene Lsg., wenn man S öffnet u. aus H in ein Porzellanschälchen eine dem Inhalt von *Hi* vollauf entsprechende Flüssigkeitsmenge einlaufen läfst, bei S wieder in den Apparat giebt u. nach Schliefsen von S gut umschüttelt. Man läfst alsdann den Nd. absitzen, was eventuell durch langsames Drehen u. Aufklopfen des Apparates unterstützt wird, auf Zimmertemperatur abkühlen u. schreitet dann zu den pyknometrischen Wägungen. — Zunächst bestimmt man D. der Lsg. (ohne Nd.), woraus sich s u. g berechnen u. darauf D. der Lsg. samt Nd., G. Aus



Fig. 67.

den gefundenen Angaben läſst sich das wirkliche Gewicht des Nd. nach der oben erwähnten Gleichung berechnen, aus welchem man durch Multiplikation mit dem Faktor 1,73 den gesuchten P-Gehalt findet. — Die auf densimetrischem Wege gefundenen Resultate waren um einige Hundertstel Prozent höher, als die nach der Gewichtsmethode, Wägung als getrocknetes Ammoniumphosphordodekamolybdat, erhaltenen; Vf. hält erstere für die richtigeren, weil der Nd. in den bei der Gewichtsmethode verwendeten Fll. nicht absolut unl. u. beim Trocknen nicht völlig unzers. ist. Aus praktischen Gründen verzichtet Vf. auf mathematisch genaue Resultate, wie dieselben bei der von Phosphor (loc. cit) empfohlenen Berücksichtigung aller Vorsichtsmaſsregeln zu erzielen wären. (ZA. **30.** 200—6. Esch. a. d. Elz.) Hefelm.

J. Leith, *Die Verwertung des Calciumsulfhydrates in der Fabrikation von Soda u. der Nebenprodukte nach dem Verfahren von Haddock u. Leith.* Der Hauptzweck des neuen Sodaprozesses beruht darin, die Vorteile des Leblanc- mit denen des Ammoniaksodaverfahrens zu vereinigen, insbesondere das Chlor nicht unbenutzt weggehen zu lassen u. andererseits die groſsen Mengen der schädlichen Leblanc-Sodarückstände in unschädliche u. wertvolle Nebenprodd. zu verwandeln. Zu dem Ende wird NaCl durch H_2SO_4 unter Gewinnung der gesamten HCl in Natriumsulfat übergeführt u. von diesem ein Teil — 56% — nach dem gewöhnlichen Leblanc-Prozeſs auf Soda verarbeitet. Die dabei abfallenden Rückstände, welche gröſstenteils aus Calciumsulfid bestehen, werden mit W. zu einem Brei eingerührt u. in diesen wird H_2S eingeleitet; dadurch wird das unl. CaS in ll. $Ca(SH)_2$ übergeführt und man erhält nach dem Absetzen eine Fl., in der 14% Schwefel enthalten sind. Diese Lsg. von $Ca(SH)_2$, welche man auch, anstatt aus dem Leblanc-Verfahren, dadurch erhalten kann, daſs man Gips oder Schwerspat mit Kohle erhitzt und H_2S in das mit W. gemischte Reduktionsprod. einleitet, wird mit einer warmen konz. Lösung des Restes des Natriumsulfates versetzt, wobei Umsetzung stattfindet, so daſs sich eine Lsg. von Natriumsulfhydrat bildet u. Gips absetzt. Indem man die Natriumsulfatlösung erst mit einer kleinen Menge $Ca(SH)_2$ versetzt, scheidet sich das in ersterer enthaltene Eisen als unl. Schwefeleisen aus u. die davon abgehobene Lsg. bildet mit dem übrigen Sulfhydrate einen Nd. von reinweiſsem Gips (Annalin), der für die Papier- oder Kattunfabrikation zum Füllen an Stelle des geschlämmten Thones Verwendung finden kann. Die Lsg. des Natriumsulfhydrates wird durch Behandlung mit CO_2 in Natriumdicarbonat, welches zum gröſsten Teil ausfällt und H_2S verwandelt; das letztere dient teils zur Darst. von S nach den gewöhnlichen Verfahren, teils zum Löslichmachen neuer Mengen Calciumsulfid. Die CO_2 wird zum Teil beim Calcinieren des Dicarbonates, zum Teil in Kalköfen gewonnen. Die Mutterlaugen des Natriumdicarbonates werden eingedampft und entweder von neuem mit CO_2 behandelt oder zur Darst. von Krystallsoda benutzt; ein Teil von dem Reste dient dazu, das in der NaSH-Lsg. enthaltene gel. Calciumsulfat unter Umwandlung in Calciumcarbonat zu fällen.

Die Kosten für eine Tonne Soda berechnet der Vf. auf 6 Pfd. 2 Schilling, den Verkaufspreis der Soda auf 6 Pfd. 13 Sch., den des Annalins auf 3 Pfd. 4 Sch., des S auf 1 Pfd. 4 Sch., der HCl auf 1 Pfd. 4 Sch., des Kalkes auf 9 Sch., so daſs jenen Kosten 12 Pfd. 13 Sch. 9 d. Einnahmen gegenüberstehen. An Stelle der lästigen Leblanc-Sodarückstände erhält man nur eine geringe Menge eines Rückstandes mit 1% S, der gröſstenteils an Eisen gebunden ist. Die Anlagekosten sind sehr gering, die Rkk. sind sehr einfach und erfolgen zum gröſsten Teil auf nassem Wege, wodurch die Verluste an Alkali durch Verflüchtigung und durch Verbindung mit dem Material der Erhitzungsräume vermieden und die Abnutzung der Anlage verringert wird. Die Verss., das Natriumsulfhydrat zu carbonieren, sind in gröſserem Maſsstabe — mit 50 Tonnen — vorgenommen worden, alle übrigen Versuche nur in kleinerem Maſsstabe. Eine Zeichnung der zu errichtenden Anlage ist beigefügt. —

In der Diskussion sind Bedenken hauptsächlich dagegen erhoben worden, daſs das Calciumsulfat als Füllmittel oder als Mörtelmaterial zu dem angegebenen Preise Absatz finden würde. (JSI. **10**. 214—21. Liverpool. Section. [4/3.*].) Bodländer.

Edmund Jensch, *Über das Auftreten von Cyaniden bei der Zinkgewinnung.* Während beim Hochofenprozeſs KCN stets auftritt, werden Cyanide bei der Zn-Verhüttung trotz sehr ähnlicher Betriebsverhältnisse nur selten beobachtet. Die aus den Zn-Staubfängern (Allongen) eines einzigen Muffelpaares entweichenden Abgase zeigten 10—15 Minuten lang HCN-Geruch, ebenso der während einer 20stdg. Dest. in den Allongen angesammelte oxydhaltige Zn-Staub. KCN war in dem Zn-Staub nicht nachzuweisen; alle Rkk. sprachen dagegen für die Ggw. von $Zn(CN)_2$, dessen Entstehung nicht aufgeklärt werden konnte. Möglicherweise bildet sich $Zn(CN)_2$ nach folgender Gleichung:

$$3Zn + 2CO + N_2 = Zn(CN)_2 + 2ZnO.$$

(ZAng. 1891. 201—2.) Hefelmann.

F. Strohmer, *Bakterienwirkungen in der Zuckerfabrikation.* Am eingehendsten ist bis jetzt von den auf den Prodd. der Zuckerfabrikation sich entwickelnden Pilzen der Leuconostoc mesenteroides studiert, welcher auf Zuckersäften Gallertklumpen von froschlaichartigem Aussehen bildet. Nach Tieghem's Angaben werden bei der Bildung von 40—45 Pfd. Spaltpilzmasse 100 Pfd. Zucker verbraucht. Der Rohrzucker wird nicht als solcher verzehrt, sondern zuerst durch ein besonderes Ferment des Pilzes, welches wahrscheinlich mit dem Invertin der Hefe identisch ist, invertiert. Der Pilz ist nicht allein in Osmosezucker nachgewiesen, sondern kann auch im Raffineriebetriebe auftreten. Unter den Stoffwechselprodd. wurde das von Scheibler dargest Dextran nachgewiesen; der Pilz ist also kein Spezifikum der bloſsen Rübenverarbeitung. In einem aus Javazucker hergestellten Sirup (unfiltriert u. filtriert) hatte Vf. Spaltpilze angetroffen, welche groſse Ähnlichkeit mit Clostridium butyricum Prazmowski (Buttersäurepilz) hatten; nach dem Filtrieren durch Baumwolle blieben diese Sirupe vollkommen blank. Das zur Darst. des Sirups benutzte Spodium war bereits mit Spaltpilzen infiziert u. sind die organischen Stoffe desselben (wahrscheinlich Zersetzungsprodukte des Zuckers) ein besonders günstiger Nährboden für diese Bakterienformen. Einen dem Clostridium butyr. ähnlichen Spaltpilz fand Vf. auch in einem ungar. Sirup (II. Prod.), welch' letzterer alkal. Rk. besaſs. (ÖU. **20**. 7—12.) Proskauer.

Fr. Herles, *Über den Reinheitsquotienten der Zuckermassen.* Die Arbeit bringt im ersten Teile meist Bekanntes über das Verhältnis des scheinbaren u. wirklichen Quotienten. Im zweiten Teile knüpft Vf. an Degener's Vorschlag an, wegen der Unzuverlässigkeit der scheinbaren u. der schwierigen Ermittelung des wirklichen Quotienten zur Feststellung des Reinheitsgrades der Zuckerprodd. die Aschen- u. Zuckermenge, resp. Trockensubstanz zu bestimmen u. daraus den sogen. Aschenquotienten zu berechnen. Aber auch dieses Verfahren findet Vf. für die Praxis unbequem u. langweilig u. schlägt dafür ein neues vor. Die wichtigsten Melassebildner sind organisch-unorganische Verbb., welche beim Verbrennen kohlensaure Salze oder freie Oxyde liefern. Die kohlensauren Salze bilden den gröſsten Teil der Asche. Wird also der Zucker u. darauf der Gehalt der Asche an kohlensauren Salzen bestimmt, so giebt das Verhältnis beider ein Maſs für Beurteilung des Reinheitsgrades des betr. Prod. ab. Dieses Verhältnis ist eine konstante Gröſse, unabhängig von der Konzentrationsverschiedenheit der untersuchten Substanz. Da an diesen kohlensauren Salzen überwiegend das K-Salz partizipiert, so kann für praktische Zwecke die Gesamtmenge der kohlensauren Salze durch die äquivalente Menge K_2CO_3 oder auch bloſs durch die Menge zur Neutralisation verbrauchter S. ausgedrückt werden. Dazu ist nicht einmal vollständiges Einäschern notwendig, sondern es genügt, die Substanz

zu verkohlen u. alkalimetrisch mit Methylorange als Indikator zu titrieren. Berechnet man hieraus den Prozentgehalt an K_2CO_3 in der untersuchten Substanz u. die auf 100 Tle. Polarisation entfallende Menge, so erhält man den „Pottaschenquotienten“, der, sowie der Reinheitsquotient, mit Vorteil für praktische Zwecke benutzt werden kann u. namentlich die Kontrolle der Osmosearbeit erleichtert. (Časopis pro prumysl chemický. **1**. 37—40. Zuckerfabr. Zvolensves. Feber.) JANEČEK.

v. Babo, *Das Petiotisieren.* Dasselbe bildet unstreitig diejenige Methode, durch welche man geringe Traubenprodd. am besten verwerten kann. Das Petiotisieren ist sehr einfach durchzuführen, doch sind gewisse Regeln zu beachten. Die zum Petiotisieren bestimmte Maische mufs zuerst von den Kämmen mittels eines Siebes oder Rebelgitters befreit werden, da solche zu rauhe Geschmackstoffe zeigen. Die gewonnene Hülsenmaische wird nun in den zum Petiotisieren bestimmten Ständer samt Most eingebracht. Ist die Maische eingefüllt, so bereitet man ein Zuckerwasser von 20° R. Wärme, u. zwar, je nachdem man mehr oder weniger Zucker verwenden will, von 10—15% Zuckergehalt. Sobald das Zuckerwasser hergestellt ist, zieht man den Naturmost ab u. füllt denselben in ein Fafs. Hierauf wird sogleich soviel Zuckerwasser aufgegossen, als man Most abgezogen, worauf man denselben stehen läfst u. ein Angären schon nach wenigen Stunden erfolgt. Nach vier bis fünf Tagen ist die Gärung vorüber, worauf man wieder Zuckerwasser aufgiefst, so dafs die Luft möglichst wenig mit den Hülsen in Berührung kommt u. so dieselben stets grün u. der Geschmack rein bleibt. Um zu beurteilen, wie oft man beim Petiotisieren aufgiefsen soll, werden die verschiedenen Aufgiefsprodd. charakterisiert: Abzug 1. Naturabzug repräsentiert die Qualität des natürlichen Mostes. Derselbe ist, weil man saure Trauben verwendet, ein sehr geringer, den man auch als Wein seines hohen Säuregehaltes wegen kaum trinken kann. Abzug 2. Dieser enthält noch ziemlich viel Naturmost, weil beim ersten Abzuge nicht geprefst wurde, aufserdem auch die aus den Hülsen durch die Gärung ausgelaugten Stoffe. Dieser Auszug ist voll im Geschmacke. Abzug 3 ist weniger sauer, allein noch für gewöhnlichen Wein genügend voll im Geschmacke. Abzug 4 ist wesentlich leerer, aber immerhin noch rein im Geschmacke. Abzug 5 ist noch leerer, weil eben die Säure verbraucht u. die Hülsengeschmackstoffe schon ausgelaugt sind. Prefswein 6. Es wird nicht mehr aufgegossen, sondern abgeprefst, wobei wieder ein kräftigerer Wein gewonnen wird. Giefst man alle sechs Abzüge zusammen in ein Fafs, so entsteht ein ganz guter geringer Arbeiterwein. PETIOT giebt an, fünfmal soviel Wein zu machen, als man beim gewöhnlichen Prefsverfahren erhält, man müfste dann noch drei Abzüge machen. Das so erhaltene Prod. wird dann sehr matt, man mufs sich mit zwei- bis dreimal soviel Wein begnügen. (Die Weinlaube **22**. 469—70; BIED. **20**. 196—97. März.) SACHSSE.

Léo Vignon, *Theorie der Färberei.* Vf. giebt eine Übersicht über die von ihm bei seinen Unterss. gewonnenen Resultate, u. zwar: 1. Die animalischen Textilfasern haben basische oder saure Funktion, die vegetabilischen Fasern haben überhaupt nur schwache chemische Funktionen. (Nach thermochemischen Resultaten vgl. **90**. I. 591. 988.) 2. Baumwolle fixiert Ammoniak, gewinnt dadurch eine basische Funktion u. fixiert daher aus sauren Bädern saure Farbstoffe (**91**. I. 683). 3. Zinnsäure fixiert basische Farbstoffe, während (daraus durch Polymerisierung entstandene) Metazinnsäure kein Absorptionsvermögen mehr hat, da ihre sauren Funktionen zurückgegangen sind (**91**. I. 683). Andererseits giebt es keinen eigentlichen Farbstoff, welcher nicht basische oder saure Eigenschaften oder beide zusammen hätte. Zum Färben sind also zwei Hauptbedingungen erforderlich: Das Vorhandensein saurer oder basischer Funktionen in den Absorptionsmitteln u. das Vorhandensein derselben Eigenschaften in den Farbstoffen (vgl. O. N. WITT **90**. II. 1039 u. JORDAN **91**. I. 179). (Cr. **112**. 623—24. [27/3.*].) SACHSSE.

Adolf Wöscher, *Über die Wetterechtheit der Farben.* Die Veränderung der Farben an Licht u. Luft kann verursacht werden durch Einw. 1. der Lichtstrahlen, 2. des Luft-O; 3. der Luftfeuchtigkeit; 4. der CO_2 der Luft, der SO_2 u. anderer fortwährend oder zufällig anwesender Verbb.; 5. durch die Flüchtigkeit der Farben u. 6. durch Zusammenwirkung mehrerer Ursachen. Licht u. Luft-O allein wirken kaum verändernd auf Farben ein; Luftfeuchtigkeit für sich allein kann dagegen ein Auflösen u. Ausspülen aus der Faser bewirken. Gegen CO_2 allein sind einige Benzidinfarbstoffe, zumal Kongorot, sehr empfindlich; SO_2 allein übt auf die Farben im allgemeinen einen schädlichen Einfluſs aus, auch wenn dieselbe nur in geringer Menge gegenwärtig ist. Die Flüchtigkeit der Farben kommt nur selten in Frage. — Licht wirkt bei Ggw. von Luft u. Feuchtigkeit oxydierend. Sehr beständig sind gegen diese Einflüsse durch Oxydation erzeugte Farben, wie Indigoblau, Anilinschwarz, p-Phenylenblau, mit $K_2Cr_2O_7$ nachbehandelt, mit $CuSO_4$ gekochtes Benzazurinblau u. a.; andererseits sind auch Farbstoffe, die nicht durch Oxydation entstanden sind, sehr wetterfest, wie Alizarinrot, Kochenillerot auf Wolle, Alizarinkarmin auf Wolle, Alizarinblau, Croceïnscharlach u. Pyrotine auf Wolle, Chrysamin u. viele andere Azofarbstoffe. Tritt zu Luft u. Licht noch W., so wird die Veränderung noch erhöht, in verschiedenem Grade jedoch bei Farben auf Wolle oder Baumwolle. Am meisten begünstigen eine Oxydation die weniger brechbaren Lichtstrahlen (rot, orange, gelb u. grün), im übrigen nehmen sämtliche Lichtarten daran teil. — Ein Universalmittel zur wetterfesten Fixierung der Farben, ohne deren Eigenart u. Schönheit zu schädigen, wird bei der groſsen Verschiedenheit der chemischen Natur der Farbstoffe kaum aufzufinden sein. Den Vorschlag A. Scheurer's, die Farben mittels ammoniakalischer CuO-Lösung, mit Traganth verdickt, lichtechter darzustellen, hält Vf. zwar für dankenswert, weist aber auf das beschränkte Feld der praktischen Verwertung u. auf die dadurch involvierte Beschwerung der Faser hin, welche zudem aus hygienischen Rücksichten bedenklich erscheint. Scheurer's Mittel wirkt nach dem Vf. abschlieſsend gegen Feuchtigkeit u. Luftzutritt u. erst dadurch hemmend auf die oxydierende Einwirkung der Lichtstrahlen. (ZAng. 1891. 211—12.)
Hefelmann.

H. Köchlin und **E. Knecht,** *Notiz über die Anwendung des Alizarins zum Färben des Leders.* Die gewöhnliche Methode, tierische Stoffe, Wolle u. Seide, mit Alizarin zu färben, besteht darin, dieselben zuerst mit Salzen von Chrom, Eisen, Aluminium oder Zinn zu beizen und dann mit der Lsg. des Farbstoffes zu kochen. Die Bildung des Farblackes beginnt erst über 90°. Ein gleiches Verfahren ist zum Färben des Leders nicht anwendbar, weil dieses die hohe Temperatur nicht verträgt; deshalb tränken die Vff. dasselbe mit einer alkal. Lsg. des Farbstoffes durch Auftragen mit der Bürste, und entwickeln nachher durch Behandlung mit der Beizflüssigkeit. Gewöhnlicher Alaun oder Eisennitrat schlagen dabei viel unveränderten Farbstoff nieder, und es empfiehlt sich mehr, möglichst basische Salze anzuwenden. (JSI. **10**. 230. Manchester. Section. [7/3.*].) Bodländer.

Edmund Knecht, *Notiz über die Bildung u. direkte Fixierung von unlöslichem Tartrazin auf tierischer Faser.* Das von Ziegler durch Einw. der Phenylhydrazin-p-sulfosäure auf Dioxyweinsäure dargestellte *Tartrazin* des Handels von der Formel $CO_2Na.C(:N.NH.C_6H_4.SO_3Na).C(:N.NH.C_6H_4.SO_3Na).CO_2Na$ ist ein sehr lichtbeständiger, gelber Farbstoff, hält sich aber nicht beim Seifen. In der Absicht, diesen Übelstand zu heben, stellte der Vf. das nicht sulfonierte Tartrazin durch Erhitzen von Seide oder Wolle in einer Lsg. von Dioxyweinsäure u. Phenylhydrazin auf der Faser her. Die beiden Körper reagieren in der k. Lsg. nur langsam aufeinander, schneller beim Kochen unter Bildung eines unl. gelben Nd. des Tartrazins von der Formel $CO_2.H.C(:N.NH.C_6H_5).C(:N.NH.C_6H_5).CO_2H$. Dieser Nd. setzt sich, wenn Seide oder Wolle zugegen ist, in der Faser ab; merkwürdigerweise ist die Farbe aber

noch unbeständiger gegen das Seifen als das gewöhnliche sulfonierte Produkt, so daſs der gewünschte Erfolg nicht erreicht wurde. (JSI. **10.** 230—31. Manchester. Section. [7/3.*].) Bodländer.

Georg Schimming, *Die Ausnutzung der Brennstoffe.* Die höchste Ausnutzung der Brennstoffe wird erreicht, wenn dieselben in möglichst viele, einer besonderen Verwertung fähige Stoffe zerlegt werden u. jedes der so erhaltenen Produkte in zweckmäſsigster Weise verwandt wird. Bis jetzt ist es eine ungelöste Aufgabe, die verschiedenen C-Verbb., aus denen die fossilen Brennstoffe bestehen, voneinander zu trennen, es war nur möglich, durch die trockene Dest. wirtschaftlich sehr wertvolle Produkte daraus zu erhalten. Trotzdem wird sie nur bei einer verhältnismäſsig geringen Menge der verbrauchten Kohlen durchgeführt: bei den Schwelkohlen, bei den für die Gasbereitung u. zum Teil bei den für die Koksgewinnung Verwendung findenden Kohlen. Die übrigen Kohlen werden von der trockenen Dest. ausgeschlossen, weil bei ihnen eines der Hauptprodukte, nämlich der Koks, unter Benutzung der bisherigen Hilfsmittel nicht ohne weiteres verwendbar ist; aber gerade die Massenverluste sind in wirtschaftlicher Beziehung von gröſstem Einflusse. Vf. beweist dies an einem Beispiele. 1887/88 wurden in Berlin 1 203 251 t Steinkohle, Koks u. Briquetts u. 550 972 t böhmische, preuſsische u. sächsische Braunkohle eingeführt. Hiervon wurden 450 000 t in den Gasanstalten destilliert, wobei 330 000 t Gas u. Koks und 120 000 t Teer, NH_3, Cy-Verbb. etc., entstanden. Die Stoffe dieser zweiten Klasse, gemischt mit denen der ersten, erschweren entweder die vollkommene Verbrennung oder verhindern sie, sind aber getrennt für andere Gewerbszweige von der gröſsten Bedeutung. Das Resultat dieser Zers. hat einen Reingewinn von 4 426 300 M — nicht mit angerechnet das zur öffentlichen Beleuchtung unentgeltlich gelieferte Gas — abgeworfen. Der aus dem Teer u. NH_3 erzielte Gewinn betrug 2,5 M für 1 t vergaster Kohlen. Die übrigen $^5/_4$ Mill. Tonnen Brennstoffe, welche 1887/88 in Berlin verblieben, aber nicht vergast wurden, sind in weit ungünstigerer Weise verwandt worden. Die durch den Rauch fortgerissenen Kohlenstoffverbb. allein repräsentieren einen Wert von wenigstens 1 M für 1 t verbrannter Kohle (= $^5/_4$ Mill. Mark). Gröſser als dieser Verlust ist der durch die unvollkommene Ausnutzung des totalen Heizeffektes bewirkte, der auf $1^3/_4$ Mill. Mark für ein Jahr zu schätzen ist.

Um diese Verluste zu vermeiden, ist jede bituminöse Kohle ohne Rücksicht auf ihre Zus. der trockenen Dest. zu unterwerfen u. der glühende Koks ist unmittelbar unter die Kessel zu führen u. zu verbrennen. Praktisch ist dies aber nur dann durchführbar, wenn die Kesselanlagen zentralisiert werden, wenn die Kohle also nach einem Zentralwerke geführt, in ihre Bestandteile zerlegt u. die Koksproduktion unter den Kesseln des Zentralwerkes verbrannt wird. Der erzeugte Dampf kann als solcher verteilt oder es kann die Energie mittels Dampfmaschinen auf W. oder Luft übertragen oder in Elektrizität umgesetzt werden. Als Beispiel für ein solches praktisch durchführbares Verteilungssystem führt Vf. das Druckluftsystem nach Popp an; er sucht nachzuweisen, daſs dieser Gedanke durchführbar ist und auch Nutzen abzuwerfen vermag, indem er die Anlage eines solchen Werkes auseinandersetzt. Solche Zentralanstalten müſsten u. a. mit einer O-Gasanstalt verbunden sein, einmal zur Verwendung des Sauerstoffes behufs Intensivbeleuchtung, dann für die Reinigung des Gases. Um die Kosten zur Erzeugung eines durch „Anreicherung" stark leuchtenden Gases gering zu gestalten, könnte man die früher vielfach angefeindete Vergasung des gewonnenen Teers anwenden. Watson Smith hat sich besonders um die wissenschaftliche Erforschung dieses von Dinsmore erfundenen u. von Carr verbesserten Teervergasungsprozesses verdient gemacht. Hiernach wird das rohe, mit „potentiellem" Teerdampfe beladene Gas unmittelbar aus den Retorten durch eine rotglühende Zersetzungskammer geleitet. Hierbei vereinigt sich der H des Leuchtgases mit den Leichtölen des Teers, den aromatischen Kohlenwasserstoffen, u. bildet gas-

förmige Produkte der Acetylen- u. Olefinreihe; die Phenole werden durch den C zu aromatischen Kohlenwasserstoffen umgebildet, das Kresol mit dem Phenol bildet Benzol u. Anthracen. So wird $^1/_3$ des Teers verbraucht; der erzeugte Teer ist arm an Leichtölen u. Teersäuren u. reich an Anthracen. Die Menge des produzierten Gases wird um 10% vermehrt u. die Erhöhung der Leuchtkraft beträgt über 40% der ursprünglichen Lichtstärke. Von besonderem Werte ist die Teervergasung für die mit Braunkohle arbeitenden Industrieplätze. Der finanzielle Wert einer solchen Zentralanstalt ist gesichert 1. durch die wesentliche Verbilligung der Brennmaterialien infolge der Möglichkeit, bei solchen Zentralwerken die günstigsten Transportverhältnisse herzustellen; 2. in der zentralen Kraftversorgung nach einem bewährten Systeme; 3. in der Gewinnung u. Verarbeitung aller sonst verloren gehenden Destillationsprodd. u. schließlich 4. in der Ausdehnungsfähigkeit eines solchen Unternehmens auf Gewinnung zweckmäßiger Brennstoffe für die Städteheizung u. für alle nicht zur Krafterzeugung verwendeten Kesselanlagen. (Gas. **34**. 82—85. 102—6. [18/8.*] Hauptvers. d. Ver. D. Ingen. zu Halle.) PROSKAUER.

W. C. Young, *Über Normalwalratkerzen.* Zahlreiche Versuche über die Verwendung der Normalwalratkerzen in der Photometrie ergaben, daß dieselben bei richtiger Anwendung gut übereinstimmende Zahlen ergeben, besonders wenn man den Zustand des Dochtes vor dem Beginn der Prüfung wohl beachtet. Das von den Normalkerzen ausgestrahlte Licht ist sehr angenähert der Menge verbrannten Walrats proportional. Die Anzahl der Fäden, welche den Docht bilden, ist innerhalb gewisser Grenzen gleichgültig. Viel Gewicht muß namentlich darauf gelegt werden, daß die Cylinder übereinstimmende Form, gleiche Wandstärke u. gleiche Farbe besitzen. — An den Vortrag, der durch viele Zeichnungen erläutert u. durch umfangreiches experimentelles Material belegt war, schloß sich eine eingehende Debatte. (JSI. **10**. 185—96. London. Section. [2/2.*].) BODLÄNDER.

W. Mackean, *Gasglühlicht.* Der Vf., Chemiker der Gesellschaft für Gasglühlicht nach dem WELSBACH'schen System, teilt eine Reihe von Erfahrungen über das Gasglühlicht mit. Der Leuchtkörper, welcher durch den äußeren Mantel der nicht leuchtenden Bunsenflamme zum Glühen erhitzt wird, besteht aus den Oxyden von Zirkon, Lanthan, Thorium, Didym, Niob, Erbium u. a. u. wird durch Imprägnation eines Baumwollgewebes mit der Lsg. der Nitrate u. darauffolgendes Glühen hergestellt. Zur Erzeugung weißen Lichtes eignen sich Mischungen aus Zirkon, Lanthan u. Thorium, für gelbes Licht tritt Cerium, für grünes Licht Erbium hinzu u. orangefarbenes Licht wird erzeugt durch ein Gemisch von Lanthan, Thorium u. Niob oder Lanthan, Thorium, Zirkon u. wenig Didym. Die höchste Leuchtkraft wurde durch einen Mantel aus 60% Thor- u. 30% Yttriumoxyd erzeugt, nämlich 40 Kerzen bei 3,5 Kubikfuß in der Stunde verbrauchten Leuchtgases von 1,0 Zoll Druck. Die Leuchtkraft nahm bei Mänteln aus Lanthan-, Zirkon-, Thor- und Ceriumoxyd um 19,6—47,0% nach 1000 Stunden Brennzeit ab, bei Mänteln aus Lanthan-, Zirkon- u. Ceroxyd um 70,7—80,7%; ein Zusatz von kleinen Mengen Ceriumoxyd vermindert die Abnahme der Leuchtkraft. Fremde Beimengungen, namentlich von Eisen, setzen die Leuchtkraft herab; verbrennt das Gas mit leuchtender Flamme, so wird der Leuchtkörper zerbrechlich und leuchtet weniger. (JSI. **10**. 196—201. London. Section. [16/2.*].) BODLÄNDER.

Fr. Skalák, *Über rauchloses Schießpulver.* Die an ein rauchloses Pulver berechtigter Weise zu stellenden Anforderungen schließen bei seiner Erzeugung zunächst alle unorganischen Verbb. aus, da eben diese die Rauchbildung verursachen. Von den nitrierten organischen Verbb. müssen mehrere ihrer Brisanz wegen bei Seite gelassen werden, wie auch deshalb, weil zu ihrer Explosion meist ein bedeutend intensiverer Impuls nötig ist, als ihn die Patronenkapseln zu liefern im stande

sind. Es bleibt somit zunächst die Nitrocellulose übrig. Diese dem angedeuteten Zwecke dienstbar zu machen, war der Zweck der Untersuchung des Vfs. Fein gehobelte Holzwolle, wie sie für chirurgische Verbände verwandt wird, wurde unter gewissen Bedingungen in HNO_3 aufgelöst u. mit H_2SO_4 daraus gefällt. Der gewaschene u. getrocknete Niederschlag ist feinpulverige Nitrocellulose, in Ätheralkohol nur teilweise löslich. Angezündet verbrennt er nur allmählich. Ebenso läfst sich der Holzschliff verarbeiten; das beste Material aber ist hierzu reine käufliche Holzcellulose. Aus dem angefeuchteten nitrierten Mehle wurden durch Pressen Scheiben geformt, diese zerkleinert, durch Siebe von ungleichen Öffnungen gesiebt u. die gekörnte Masse mittels Ätheralkohol mit einer schützenden Schicht versehen. Die übergrofse Brisanz machte aber diese Pulver unverwendbar. Zusatz von Salpeter zu dem nitrierten Mehle bei richtiger Pressung linderte zwar die Brisanz aufserordentlich, verursachte aber, wenn auch leicht verfliegende Rauchbildung. Am besten bewährte sich aber ein Zusatz von Oxalsäure, ja die damit erzielten Resultate waren überaus befriedigend (65% nitrierte Holzcellulose, 35% trockene, feinpulverige Oxalsäure, geprefst bei einem Drucke von 1800 Atmosphären). Eine Dreigrammladung giebt beim Abfeuern einen Druck von 3000—3200 Atmosphären bei einer Anfangsgeschwindigkeit von 580—600 m. Der Druck entwickelt sich aber sehr allmählich, u. kam daher bei einer grofsen Schufsanzahl kein einziges Reifsen der Patronen vor. Dabei ist das neue Pulver sehr beständig, wird weder vom Zündhölzchen entzündet, noch explodiert es im Jagd- oder Werndlgewehre, sondern nur im Mannlichergewehre. (Časopis pro prumysl chemicky **1**. 40—45.) JANEČEK.

W. Fahrion, *Die Theorie des Sämischprozesses.* Während der chemische Prozefs der Sämisch- oder Fettgerberei nach JEAN u. L. SCHREINER im wesentlichen ein Oxydationsprozefs ist, nehmen EITNER u. SIMAND an, dafs sich aus dem Thran in Berührung mit der Hautfaser eine N-haltige Substanz, „gerbende Substanz“ oder „Degrasbildner“ genannt, bildet, die in dem geschmierten Leder eine Art Nachgerbung bewirke. Nach EITNER soll die gerbende, N-haltige Substanz übrigens schon im Thran präformiert vorkommen. Die Verss. des Vfs. führten Resultate zu Gunsten der alten Ansicht JEAN’s herbei, nach welcher der Sämischprozefs wesentlich auf der Oxydation des Thrans beruht u. das Emulsionierungsvermögen des Degras von dem Gehalte desselben an einer „harzartigen Substanz“ abhängig ist, welche l. in A. u. Ä., unl. dagegen in PAe. ist u. bei 65—67° schm. Durch Einw. von 40% konz. HNO_3 bei 110—120° auf Dorschleberthran erhielt Vf. Oxydationsprodukte, aus welchen nach dem Verseifen Fettsäuren gewonnen wurden, die nach dem Ausziehen mit PAe. schwarze Klumpen hinterliefsen. Getrocknet u. zerrieben stellen letztere ein hellschokoladenbraunes, amorphes Pulver dar der Zus. 62,26% C; 7,41% H ($C_{16}H_{22}O_6$?). Ä. entzieht der M. über 20%, u. hinterläfst beim Verdunsten eine sirupartige M., welche beim Erhitzen mit konz. HNO_3 ein kryst. Nitroprod., F. 35°, lieferte, das Vf. auch aus Talg, Olivenöl, Kottonöl u. Palmöl darstellen konnte, womit bewiesen ist, dafs jene sirupartige M. eine Oxyölsäure ($C_{18}H_{34}O_3$?) ist. Der in Ä. unl. Anteil ergab ebenfalls ein Nitroprod., das nach der Analyse das *Dinitroprodukt* der Säure $C_{18}H_{22}O_4$ darstellt. Neben den genannten ungesättigten Säuren enthält der Thran wahrscheinlich noch eine oder mehrere andere. — Der Sämischprozefs kommt nach Ansicht des Vfs. dadurch zu stande, dafs der Thran in die Poren der tierischen Haut eindringt, an der Oberfläche in aufserordentlich feiner Verteilung der Berührung der Luft ausgesetzt wird u. die ungesättigten Fettsäuren in Oxyfettsäuren übergehen. Letztere besitzen entweder für sich oder in Form ihrer Glyceride die Eigenschaft, sich in statu nascendi mit der tierischen Faser zu Leder zu verbinden. Schon oxydierter Thran, Degras, besitzt diese Eigenschaft nicht. Für „harzartige Substanz“, „gerbende Substanz“ oder „Degrasbildner“ schlägt Vf. daher „Oxysäuren“ vor. — N-haltige Verbb. konnte Vf. weder in den Thranen, noch im mechanisch gereinigten

Degras auffinden; dieselben sind lediglich Verunreinigungen des abgepreſsten Degras. Das Nitroprod. der Oxysäure, $C_{16}H_{32}O_6$, erhielt Vf. auch aus Fellen, die drei Monate, ohne entfettet zu sein, an der Luft gehangen hatten. — Beim Studium der Einw. von HNO_3 auf andere Fette hat Vf. die Entdeckung gemacht, daſs alle Glyceride ungesättigter Fettsäuren in Oxyfettsäuren übergehen, die sämtlich in PAe. unl. sind u. sich dadurch von den Oxydationsprodukten der Stearin-, Palmitinsäure etc. trennen lassen. Neuerdings mit HNO_3 behandelt, liefern sie *Nitrooxyfettsäuren*, eine neue Körperklasse, deren N-Gehalt nach KJELDAHL-JODLBAUER leicht bestimmt werden kann. Vf. empfiehlt obige Rkk. zur Unters. von Fettgemischen im allgemeinen anstatt des Verfahrens von HAZURA (**88**. 1260). — Schlieſslich teilt Vf. noch eine Methode zur *Wasserbestimmung im Degras* mit, die darin besteht, daſs man 2—3 g Degras im Pt-Tiegel ohne Deckel direkt mit der Bunsenflamme erhitzt, bis alles W. weggekocht ist, was man an einem leichten Knistern u. an einem kleinen Rauchwölkchen erkennt. (ZAng. 1891. 172—75.) HEFELMANN.

Patente.

Farbenfabriken vormals F. Bayer u. Co., Elberfeld. *Darstellung von Dichinolylinderivaten.* Das auf S. 1920 der Ber. d. Deutschen Chem. Ges. **20**. beschriebene m-Amidophenyl-p-methoxychinolin wird nach dem Vorgange CONRAD's (Ber. **20**. 948) mit Acetessigester in der Kälte behandelt, der so entstandene substituierte Acetessigester für sich erhitzt u. durch die hierbei bewirkte Kondensation in ein Gemisch zweier isomerer Methoxyoxymethyldichinolyline übergeführt, die in fast gleichen Mengen entstehen u. als α- u. β-Methoxyoxymethyldichinolyline bezeichnet werden. Diese beiden Verbb. lassen sich mit Hilfe ihrer schwefelsauren Salze trennen, wobei man ein in heiſser verd. Schwefelsäure leichter u. ein schwerer lösliches Salz erhält. Mit Zinn u. Salzsäure oder einem anderen Reduktionsmittel (Natrium und Äthyl- oder Amylalkohol etc.) reduziert, liefern dieselben nach Entfernung des Zinns neben anderen Hydroprodd. Tetrahydroprodd., welche von beigemischten amorphen Prodd. durch heiſsen A. (in welchen letztere gehen) getrennt werden. Das Tetrahydroprod., welches aus der in heiſser Schwefelsäure schwerer löslichen Verb. erhalten wird, β-Basis genannt, zeigt die gleichen physiologischen Eigenschaften wie Chinin in Bezug auf Wechselfieber, hat aber keine schädlichen Nebenwirkungen. (Pbl. **12**. 76. DRP. 55 009. 14/3. 90.)

Farbenfabriken vormals F. Bayer u. Co., Elberfeld. *Darstellung von Benzoylamidophenylessigsäure.* Versetzt man die Amidophenylessigsäure in alkal. Lsg. mit der berechneten Menge Benzoylchlorid, so geht dieselbe in die bis jetzt unbekannte Benzoylamidophenylessigsäure über. Dieselbe krystallisiert in weiſsen Nadeln, welche bei 175,5° C. schmelzen. Ihre Alkalisalze sind sehr leicht l.

Die Benzoylamidophenylessigsäure soll wegen ihrer vortrefflich desinfizierenden Wirkung auf den Darm zu pharmazeutischen Zwecken Verwendung finden. (Pbl. **12**. 76. DRP. 55 026. 4/2. 90.)

Farbenfabriken vormals F. Bayer u. Co., Elberfeld. *Darstellung von Benzoylamidophenylessigsäurephenylester.* Schmilzt man die im Patent Nr. 5506 (siehe vorstehend) beschriebene Benzoylamidophenylessigsäure mit Phenol zusammen und giebt allmählich Phosphoroxychlorid bei 100° C. nicht übersteigender Temperatur hinzu, so erhält man den Phenyläther, der sich ebenso wie die Benzoylamidophenylessigsäure zur Desinfektion des Darmes vortrefflich eignet u. ebenfalls als Medikament Verwendung finden soll. Der Benzoylamidophenylessigsäurephenylester krystallisiert in Nädelchen. (Pbl. **12**. 76. DRP. 55 027. 4/2. 90.)

L. Cassella u. Co., Frankfurt a/M. *Darstellung von Azofarbstoffen aus Diazoverbindungen und Amidonaphtolsulfosäure.* Die γ-Amidonaphtolsulfosäure, welche aus der β-Naphtylamin-γ-disulfosäure durch Ersatz einer Sulfo- durch eine Hydroxylgruppe erhalten wird, liefert bei der Kombination mit Diazoverbb. zwei verschie-

dene Reihen von Azofarbstoffen, je nachdem die Kombination in schwach saurer oder in alkal. Lsg. vorgenommen wird. Im ersteren Falle tritt die Azogruppe in die o-Stellung zur Amidogruppe, während im zweiten die Hydroxylgruppe der Azogruppe den Platz anweist. Die Nüancen der mit Anilin, Toluidin, Xylidin, Naphtylamin, sowie mit Sulfosäuren dieser u. mit Nitranilin, Amidoazobenzol. -toluol u. Amidoazobenzoldisulfosäure erhaltenen Farbstoffe sind rot bis bordeauxrot. Die Farbstoffe zeigen ein grofses Egalisierungsvermögen u. eine hervorragende Lichtechtheit. (Pbl. **12**. 78. DRP. 55 024. 13/10. 89.)

Gesellschaft für chemische Industrie, Basel. *Darstellung grauer bis schwarzer Farbstoffe.* Durch Erwärmen von m-Amidophenol u. von denjenigen Amidonaphtolen, welche die Amido- u. Hydroxylgruppe nicht in der 1,2- oder 1,4-Stellung enthalten, mit 2—3 Mol. salzsaurem Nitrosodialkylanilin in alkoholischer oder essigsaurer Lsg. unter dem Siedepunkte des Lösungsmittels werden Farbstoffe gebildet, welche in W. leicht löslich sind u. gebeizte Baumwolle grauschwarz bis violettschwarz anfärben. (Pbl. **12**. 78. DRP. 55 059. 12/7. 89.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a./Rh. *Überführung der Naphtoldisulfosäure ε des Patentes Nr. 45 776 in die Naphtosultonsulfosäure ε des Patentes Nr. 52 724.* Die Überführung der Naphtoldisulfosäure ε in die Naphtosultonsulfosäure ε (ζ-Naphtoldisulfosäure des Patentes 53 934) geschieht durch Einwirkung wasserentziehender Mittel. Das Natronsalz der ε-Säure wird in die zehnfache Menge Schwefelsäure (66° B.) eingerührt u. diese Lsg. einige Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten giefst man die Masse unter gutem Umrühren auf die doppelte Menge Eis u. filtriert, prefst u. trocknet das ausgeschiedene Salz. (Pbl. **12**. 78. DRP. 55 094. 10/4. 89.)

Dahl u. Co., Barmen. *Darstellung von Disazofarbstoffen aus Paramidobenzylsulfosäure.* Gemischte Disazofarbstoffe, welche dem Bade durch die Faser nahezu ganz entzogen werden, werden erhalten durch Kombination der Disazoverbb. von Benzidin, Tolidin u. Diamidostilben mit 1 Mol. p-Amidobenzylsulfosäure (Mohr, Ann. **221**. 219) u. 1 Mol. Naphthionsäure, β-Naphtylamin-β- oder -δ-sulfosäure. (Pbl. **12**. 99. DRP. 55 138. 30/4. 89.)

Farbwerke vormals Meister, Lucius u. Brüning, Höchst a./M. *Darstellung blaugrauer Farbstoffe aus den spritlöslichen Indulinen, welche durch Einwirkung von salzsaurem Amidoazobenzol auf eine wässerige Lösung von salzsaurem Anilin, resp. o-Toluidin entstehen.* Erhitzt man den indulinartigen wasserunlöslichen Rückstand, welcher neben einem wasserlöslichen blauen Farbstoffe beim Kochen von Amidoazobenzol mit verd. wss. Lsgg. von salzs. Anilin, resp. o-Toluidin entsteht (Caro, Handw. d. Ch. **3**. 793) mit Anilin u. salzsaurem Anilin oder mit p-Phenylendiamin u. dessen Chlorhydrat, so erhält man im ersten Falle ein mattblaues, in A. mit rein blauer Farbe, in W. unl. Pulver, im zweiten Falle hingegen einen in W. leicht mit graublauer Farbe löslichen Farbstoff, welcher ungebeizte u. tannierte Baumwolle echt graublau färbt. (Pbl. **12**. 99. DRP. 55 184. 20/4. 90.)

Notizen.

H. Schneider, *Über die theoretisch mögliche Ausbeute an Roh-, Sand- und Krystallzucker aus Rübenfüllmassen, und Vergleichstellung der gewöhnlichen Rohzuckerarbeit mit dem Krystallzuckerverfahren von Drost und Schulz.* (ÖU. **20**. 18—33.)

W. Windisch, *Studien auf dem Gebiete der Weifsbierbrauerei.* (WBr. **8**. 83—88.)

C. O. Weber, *Beiträge zur Technik der Chrompigmente. I. Chromsäure haltende Chrompigmente. A. Die Bleichromate.* (D. **279**. 139—44.)

Schlufs der Redaktion: den 28. April 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band I. No. 21. 20. Mai.

Apparate.

Willi Luzi, *Apparat zur Einhaltung eines konstanten Flüssigkeitsniveaus im Wasserbade, auf Filtern etc.* Folgender Apparat ist bei jedem gewöhnlichen Wasserbade etc. zur Einhaltung eines konstanten Niveaus anwendbar. *A* ist eine sehr große Flasche, welche das Reservewasser enthält, Durch den doppeltdurchbohrten Stopfen gehen zwei gebogene Röhren. Die eine, *b*, schneidet dicht unter dem Stopfen ab, die andere, *c*, geht bis fast auf den Boden der Flasche. An *c* hängt, wie dies in der Abbildung ersichtlich, das Glasrohr *e* u. an *b* hängt das ca. 3,5 mal weitere Glasrohr *d*. Die untere Mündung von *e* muſs etwas tiefer herunter hängen als die Mündung von *d*. *f* ist ein Quetschhahn. — Der Apparat arbeitet nun auf folgende Weise: *e* wird vollgesaugt, und, was durch Schlieſsen des Quetschhahns zu erreichen ist, voll W. gelassen. Sodann stellt man den Apparat neben dem Wasserbade so auf, daſs beide Röhren, *d* u. *e*, nebeneinander durch einen Einschnitt in den Ringen des Wasserbades in dasselbe hineinhängen. Wie schon gesagt, hängt *e* tiefer als *d*. Öffnet man nun den Quetschhahn, so flieſst, weil *ec* ein Heber, so lange W. nach dem Wasserbade W. über, bis das Niveau in demselben so weit gestiegen ist, daſs es die Mündung der Röhre *d* verschlieſst. (In derselben steigt das W. ein Stück empor.) Ist auf diese Weise *d* verschlossen, so hört der Heber auf zu flieſsen, weil ja jetzt keine Luft mehr in die Flasche gelangen kann. Wenn nun das Niveau im Wasserbade infolge der Verdampfung des Wassers so weit gesunken ist, daſs es die untere Öffnung von *d* eben gerade nicht mehr verschlieſst, so fällt die ein Stück in *d* aufgesaugte Wassersäule zurück, es kann wieder Luft durch *d* in die Flasche gelangen u. nun flieſst der Heber wieder einige Sekunden, bis die untere Öffnung von *d* wiederum verschlossen ist. So wiederholt sich das Spiel des Apparates fortwährend. — Das Niveau hält sich auf diese Weise konstant in der Höhe der unteren Öffnung von *d*; die Grenzen, innerhalb welcher es schwankt, sind so gut wie nicht bemerkbar. — Man kann den Apparat natürlicher Weise auch zur Einhaltung eines konstanten Niveaus zu anderen Zwecken, z. B. zum automatischen Auswaschen von Ndd. mit irgend welchen Fll. benutzen. (Orig.-Mitt. v. Vf.)

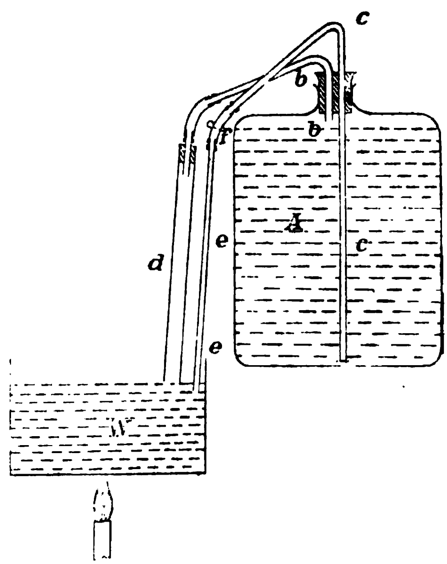


Fig. 68.

A. Collot, *Ein Projektionsapparat für Präzisionswagen, um schnelle Wägung zu erzielen.* In dem hinter der Wage aufgestellten Kasten befindet sich ein Gasbrenner, dessen Strahlen mittels einer starken Linse auf einen an der Zunge der Wage angebrachten Faden konzentriert werden. Mittels eines Projektionsmikroskops wird das Bild dieses Fadens auf einen durchsichtigen, vor der Wage angebrachten Schirm entworfen. Die Schwingungen der Wage werden also auf diese Weise erheblich vergröſsert sichtbar gemacht.

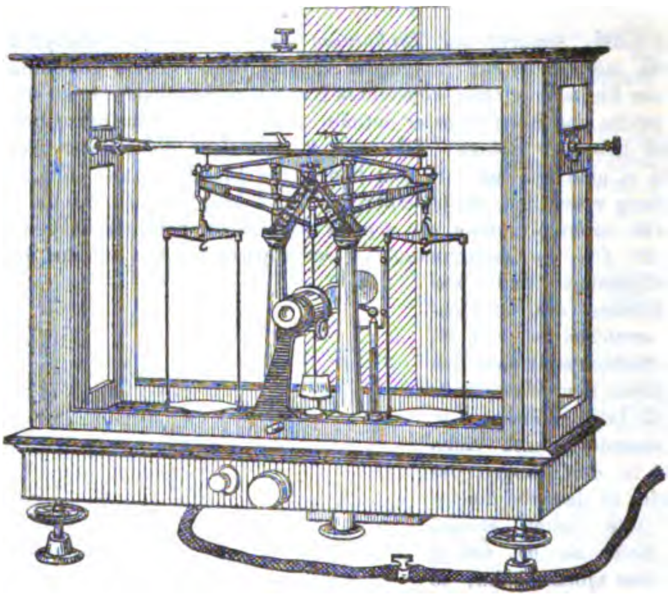


Fig. 69.

Der Kunstgriff besteht nun darin, daſs man durch Senken des Schwerpunktes des Wagebalkens die Wage unempfindlicher u. schneller schwingend macht, dafür aber ihre Oscillationen genauer abliest. Das ungefähre Gewicht wird wie gewöhnlich ermittelt, indem man das untere Ende der Zunge, welches auf einer Skala spielt, beobachtet; erst nachdem das Gewicht so bis auf einige Zentigramme gefunden ist, wird der Brenner, der vorher zur Vermeidung von Erwärmung, die ohnedies durch den Kasten eingeschränkt wird, mit kleiner Flamme brannte, hoch geschraubt, u. man beobachtet die Differenz der Schwingungen zu beiden Seiten der Ruhelage mittels des Projektionsapparates; der Schirm ist so eingerichtet, daſs diese Differenz die Anzahl Milligramme angiebt, um welche der Reiter auf dem Wagebalken zu verschieben ist. Durch eine zweite Ablesung überzeugt man sich von der Richtigkeit der Einstellung. Man soll mit dieser Vorrichtung 4—5 mal schneller wägen können als mit einer gewöhnlichen Wage. (Cr. **112.** 99—101. [12/1.*.] Paris.) NERNST.

Stolba, *Ein Trichter zum Filtrieren im Dampfe.* Der Apparat (Fig. 70 S. 907) besteht aus einem gläsernen, kugelförmigen Trichter, welcher ein seitwärts angeschmolzenes Röhrchen *b* hat, durch welches der Dampf zugeführt wird. Der überflüssige Dampf geht durch *c* ab. In diesen gläsernen Trichter wird ein zweiter Trichter aus Porzellan, *d*, mit dem Papier- oder Leinwandfilter eingesetzt. Ist dieser Innentrichter gut erwärmt, so kann die Filtration vor sich gehen, wobei derselbe mit

einem Deckel aus Glas oder Glimmer bedeckt wird. (Casopis pro prumysl chemicky I. 6; ChZ. **15**. Rep. 66.) HEFELMANN.

A. Schleiermacher, *Siedepunktsbestimmung mit kleinen Substanzmengen.* Die Methode beruht auf der Ermittelung der Temperatur, bei welcher die Spannkraft des gesättigten Dampfes gleich dem Atmosphärendruck ist. Das zum Vers. dienende U-Rohr wird aus einem etwa 50 cm langen, 6—8 mm weiten Biegerohr derart hergestellt, daſs das eine Ende zunächst (Fig. 71) zu einer 1—2 mm weiten Kapillare ausgezogen wird. An der Ansatzstelle wird diese nochmals zu haarfeiner Kapillare — etwa 50 mm lang — ausgezogen u. das weitere Stück bis auf ein kurzes Stück abgeschnitten (Fig. 72). Schlieſslich biegt man zum U-Rohr, so daſs der offene Schenkel etwa doppelt so lang wird als der andere. In ersteren giebt man die Substanz u. gieſst Quecksilber nach, bis es 2 cm unter dem Ende des kurzen Schenkels steht. Die Substanz sammelt sich entweder über dem Hg im kurzen Schenkel oder wird durch Schmelzen dorthin befördert. Es schadet aber nicht, wenn etwas Substanz im langen Schenkel verbleibt. Durch schwaches Sieden der Substanz verdrängt man die Luft, füllt Hg in den offenen Schenkel nach, bis die flüssig gehaltene Substanz durch die enge Kapillare in die weitere eintritt, u. schmilzt ab. Schlieſslich wird aus dem längeren Schenkel das Quecksilber so weit entfernt, als es Fig. 73 zeigt, u. in einem mit Fl. (W., Paraffin oder H_2SO_4) gefüllten Mantel eines V. MEYER'schen Dampfdichteapparates erhitzt, bis das Hg in beiden Schenkeln gleich steht, eventuell unter Berücksichtigung der Abweichung des augenblicklichen Barometerstandes vom normalen (760 mm).

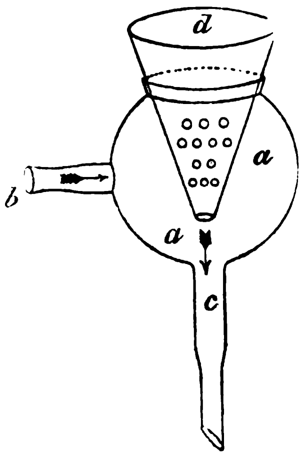
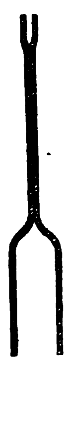
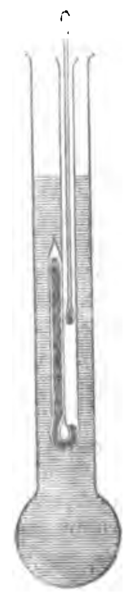


Fig. 70.


Fig. 71.


Fig. 72.


Fig. 73.

Damit die Methode richtige Resultate giebt, ist Reinheit u. Unveränderlichkeit der Substanz erforderlich, ebenso, daſs die Substanz nicht auf Hg wirkt. Weiter muſs mindestens so viel Substanz angewandt werden, daſs ein Teil noch in flüssiger Form vorhanden ist, d. h. daſs der Dampf gesättigt ist. (B. **24**. 944—49. 13/4. [25/3.] Karlsruhe.) WAGNER.

Walter Hempel, *Über einen neuen Exsikkator.* Vor kurzem hatte Verf. bewiesen (**91.** I. 249), daſs Exsikkatoren, in denen man das trocknende Mittel oberhalb der zu trocknenden Substanz anbringt, weit wirksamer sind, als die bisher gebräuchlichen Exsikkatoren. Der in Fig. 74 u. 75 abgebildete Apparat stellt eine handliche Form eines Exsikkators nach obigem Prinzip dar. — Der Apparat besteht aus einem zylindrischen Glas *A* und dem Deckel *B*. Letzterer hat die Form der bekannten Fliegenfänger. Die H_2SO_4 befindet sich in dem Ringraum *a*; ein eingeschliffener Stöpselhahn gestattet, den Apparat luftleer zu pumpen. Der Deckel bietet durch seine eigentümliche Form den Vorteil, daſs man ihn nach dem Öffnen des Apparates

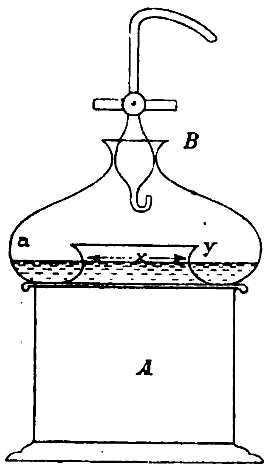


Fig. 74.

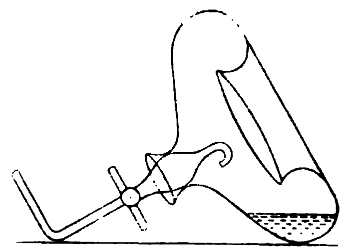


Fig. 75.

weglegen kann, ohne den unteren Rand aufstellen zu müssen, wodurch leicht eine Verunreinigung der Schliffflächen durch Sand eintreten könnte. In der in Fig. 75 gezeichneten Stellung sammelt sich die H_2SO_4 in dem Bauche des Deckels, ohne daſs auch nur ein Tropfen herausflieſst. Die Öffnung *a* wähle man möglichst weit u. den inneren Rand bei *y* biege man etwas nach innen. — Greiner & Friedrichs, Stützerbach i. Thür., fertigen den Apparat. (ZAng. 1891. 200—201.) Hefelm.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Svante Arrhenius, *Über die Leitung der Elektrizität durch heiſse Salzdämpfe.* Durch einen von einer Wasserluftpumpe getriebenen Zerstäuber wurde ein Gemisch von Luft und kleinen Tröpfchen verschiedener Salzlsgg. in die Luftzuführung eines Bunsenbrenners getrieben, dessen Flamme so auf gut konstanter „Salzkonzentration" erhalten werden konnte; letztere war dem Gehalte der im Zerstäuber befindlichen Lösung proportional und wurde durch photometrische Messung im absoluten Maſse bestimmt. Es ergab sich, daſs die Flamme bei Anwendung einer Normallösung $0{,}4 \times 10^{-7}$ g-Mol. im Liter enthielt. Das Leitungsvermögen der Flamme wurde einfach aus der an einem empfindlichen Galvanometer gemessenen Stromstärke ermittelt, welche bei Schlieſsung von 0,02 bis 51 Daniell in zwei einander in der Flamme gegenüber befindliche dünne Platinelektroden entstand. Bei allen Alkalisalzen war das Leitungsvermögen nahe der Quadratwurzel aus dem Gehalte proportional, und war unabhängig von der Natur des negativen Bestandteiles der Salze, indem z. B.

alle Kalisalze bei äquivalenten Konzentrationen gleich gut leiteten. Die Leitfähigkeit nahm zu mit dem Atomgewichte des Alkalimetalls. Säuren und Ammoniumsalze leiteten nicht merkbar, und bei den Salzen der schweren Metalle zeigten sich nur Spuren von Leitvermögen. Bei den Erdalkalimetallen ergaben sich kompliziertere Verhältnisse. Mischungen von K- u. Na-haltigen Dämpfen wiesen ein Leitungsvermögen auf, wie es sich für Mischungen zweier Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion aus der Theorie der elektrolytischen Dissociation berechnen läſst.

Aus obigem Versuchsmateriale zieht Vf. Schlüsse weitgehender Bedeutung. Die Leitfähigkeit der Flammen faſst Vf. als eine elektrolytische, d. h. als eine durch den Transport der freien (elektrolytisch dissociierten) Ionen bedingte auf. Als Ionen der Alkalisalze werden der positive Bestandteil des Salzes und die negative Hydroxylgruppe angesehen, indem die Salze nach Meinung des Vf. mit dem Wasserdampf der Flamme Hydroxyd bilden, welches letztere sich dann, u. zwar nur zu sehr geringem Grade, elektrolytisch spaltet. In der That finden alle beobachteten Erscheinungen, wie der Umstand, daſs alle Kalisalze gleich gut leiten, die Abhängigkeit des Leitungsvermögens von der Konzentration, welche die gleiche ist wie für schwach dissociierte, in wss. Lsg. befindliche Elektrolyte u. s. w., durch obige Annahmen eine sehr befriedigende Erklärung. Als das wichtigste Resultat aber kann wohl bezeichnet werden, daſs die Existenz elektrisch geladener Mol. im Gaszustande im höchsten Maſse wahrscheinlich gemacht worden ist. (W. **42.** 18—76. Upsala.) NERNST.

J. H. Gladstone, *Molekularrefraktion und -dispersion verschiedener Substanzen.* Der Vf. stellt eine groſse Anzahl von Beobachtungsergebnissen über Brechung und Zerstreuung und daraus berechneten optischen Konstanten verschiedener Substanzen zusammen. Untersuchungen, die bei verschiedenen Temperaturen mit CS_2 und Bzl. vorgenommen wurden, bestätigten den Schluſs, daſs das spezifische Brechungsvermögen von der Temperatur nicht beeinfluſst wird. Für die groſse Mehrzahl der untersuchten, meist von PERKIN dargestellten organischen Körper, stimmen die berechneten Werte der Refraktion und Dispersion mit den gefundenen überein; in einigen Fällen, in denen Ausnahmen von dieser Regel beobachtet wurden, wird auf Verschiedenheit der Konstitution geschlossen. Die Molekulardispersion des *Amylens* zeigt dieselbe auf Rechnung des doppeltgebundenen C-Atoms zu setzende Vermehrung, wie die der Allylverbb., namentlich der *Allyl-* und *Diallylessigsäure.* Die drei isomeren Xylole haben sehr verschiedene Brechungsindizes, aber fast die gleiche Molekularrefraktion und -dispersion. *Safrol* besitzt den unter der Annahme von vier Doppelbindungen berechneten Wert; dagegen zeigen *Anethol*, *Cinnamol* und *Butenylbenzol* eine weit stärkere Brechung und namentlich weit stärkere Zerstreuung, als ihren vier Doppelbindungen entspricht, so daſs man annehmen muſs, daſs in ihnen der Kohlenstoff in seinem stärker brechenden u. zerstreuenden Zustande enthalten ist. Einige Resultate, wie z. B. die an den isomeren *Maleïn-* u. *Fumarsäureäthern* erhaltenen, bestätigen die Analogie des vom Vf. untersuchten optischen Verhaltens mit der von PERKIN beobachteten magnetischen Drehung. Die an *Stickstoffverbb.* erhaltenen Werte ergaben die beiden, schon früher dem Stickstoff in seinen Verbindungen zugeschriebenen Werte. Dasselbe gilt für die isomeren *Rhodanäthyl* (?, soll wohl Rhodanallyl heiſsen. Ref.) u. *Senföl.* Aus den Beobachtungen am Zinnäthyl ergiebt sich in Übereinstimmung mit den beim Zinnchlorid erhaltenen Zahlen der Wert 18,1 für das Refraktionsäquivalent des *Zinns.* Der Wert für *Zink* im Zinkäthyl ist 15,9 und gänzlich verschieden von dem aus den Lsgg. der Zinksalze bestimmten. Untersuchungen der Halogenverbb. ergaben für das *Silicium* die Atomdispersion 0,32, für das Titan 8,7. (LChS. [19/3.*]; ChN. **63.** 173—74.) BODLÄNDER.

A. A. Jakowkin, *Zur Hypothese von Williamson und Clausius.* Von der Anschauung CLAUSIUS' über das Vol. der Ionen als die Ursache des Elektrizitätslei-

tungsvermögens der Lsgg. ausgehend, gelangt Vf. zu Schlufsfolgerungen, welche einige vom ARRHENIUS'schen Gesichtspunkte aus unbegreifliche Erscheinungen des elektrischen Leitungsvermögens aufklären, so z. B. die Erniedrigung des Leitungsvermögens durch Erhöhen der Temperatur von einem für die gegebene Lsg. ermittelten Werte angefangen u. die von J. A. KABLUKOFF für einige Lsgg. von Elektrolyten (z. B. ClH in Ä. u. Isoamylalkohol) konstatierte Erniedrigung des Leitungsvermögens mit Verminderung der Konzentration. (Sitz.-Prot. d. Vers. des Vereins zur Pflege der Naturk., Anthrop. u. Ethnogr. durch Ž. **23.** I. II. 1. 27/9.[9/10.].) JANEČEK.

J. Bernard Coleman, *Über eine rasche Methode zur Lösung in der Kälte.* Als das schnellste und bequemste Verfahren, gesättigte Lsgg. eines Körpers darzustellen, erwies es sich dem Vf., die feingepulverte Substanz in Wasser zu bringen u. durch dasselbe einen Strom von Luft zu saugen. Wenn die Substanz durch den Luftsauerstoff angegriffen werden würde, kann man Kohlengas verwenden, welches durch alkal. Pyrogallollösung von CO_2 u. O_2 befreit ist. (JSI. **10.** 231—32. Nottingham. Section.) BODLÄNDER.

D. Berthelot, *Basicität der organischen Säuren nach ihrer Leitungsfähigkeit.* (An. [6.] **23.** 5—115. — C. **91.** I. 489. 564. 691.) ARENDT.

M. Conrad u. **C. Brückner,** *Beiträge zur Bestimmung von Affinitätskoeffizienten. Fünfte Abhandlung. Einwirkung von Alkyljodiden auf die Natriumverbindungen des Phenols und der Kresole.* In Fortsetzung der früheren Unterss. (**90.** I. 1046) haben Vff. die Geschwindigkeit der Einw. von Natriumphenylat in Äthylalkohol u. Methylalkohol auf die Jodide des Methyls, Äthyls und Propyls gemessen. Die Versuchsmethode war die früher beschriebene. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit dem Molekulargewicht des Alkyljodids ab und ist bei Anwendung von Äthylalkohol als Lösungsmittel bedeutend gröfser wie bei Anwendung von Methylalkohol. — Die Umsetzung des Jodmethyls mit den verschiedenen Natriumkresolen vollzog sich etwas rascher als beim Natriumphenylat. Der Einflufs der Stellung der Methylgruppe zum Hydroxyl war in den beobachteten Reaktionskoeffizienten deutlich erkennbar; er war beim p-Kresol am gröfsten, beim o-Kresol am kleinsten u. befand sich in der Mitte bei der m-Verb. (ZP. **7.** 274—82. 20/3. Aschaffenburg.) NERNST.

M. Conrad u. **C. Brückner,** *Beiträge zur Bestimmung von Affinitätskoeffizienten. Sechste Abhandlung. Über die Geschwindigkeit des Verlaufes der Acetessigsäuresynthesen.* Der Verlauf der Rk. konnte acidimetrisch verfolgt werden, weil die Na-Verb. der untersuchten Acetessigester alkalisch reagiert. Gemessen wurde die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einw. der Jodide des Methyls, Äthyls u. Propyls auf die Na-Verb. des Acetessigsäureäthylesters, Acetessigsäuremethylesters, Methylacetessigsäureäthylesters, Äthylacetessigsäureäthylesters, Heptylacetessigsäureäthylesters, Allylacetessigsäureäthylesters, Allylacetessigsäureäthylesters, Benzylacetessigsäureäthylesters, Benzoylessigsäureäthylesters. In allen Fällen war der Verlauf der Rk. dem Gesetze der chemischen Massenwirkung entsprechend. Die bei 24° beobachteten Geschwindigkeitskonstanten sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

auf die Na-Verbindung des	Einwirkung von Methyljodid	Äthyljodid	Propyljodid
Acetessigsäureäthylester	0,0404	0,00 145	0,000 525
Acetessigsäuremethylester	0,0229	0,00 102	0,000 454
Methylacetessigester	—	0,00 520	—
Äthylacetessigester	0,117	0,00 499	0,000 221
Heptylacetessigester	0,110	0,00 422	—
Allylacetessigester	0,0703	0,00 287	—
Benzylacetessigester	—	0,00 231	—
Benzoylessigester	0,250	0,00 106	—

In allen Fällen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit vom Methyljodid bis zum Propyljodid ab; im übrigen haben sich einfache Gesetzmäfsigkeiten nicht ergeben. (ZP. **7**. 283—303. 20/3. Aschaffenburg.) NERNST.

K. Fuchs, *Über den osmotischen Druck*. Die Arbeit bildet einen Versuch, die Giltigkeit der VAN'T HOFF'schen Gesetze durch molekulartheoretische Betrachtungen plausibel zu machen. Die Entwickelung, deren mathematischer Inhalt keinen kurzen Auszug gestattet, führt zu dem Resultate, dafs bei grofser Verd. der osmotische Druck den Gasgesetzen gehorcht, und dafs bei gröfseren Konzentrationen wegen des Volums der Moleküle des gel. Stoffes und der Anziehung, welche die aufserhalb der osmotischen Wand befindlichen Wassermoleküle auf den gelösten Stoff ausüben, Abweichungen eintreten müssen. (RPh. **27**. 176—86.) NERNST.

G. Wyrouboff, *Zustand der Körper in Lösungen*. Vf. hat vor einiger Zeit die Hypothese ausgesprochen, dafs die chemischen Moleküle als solche keine Symmetrie haben und folglich auch keine der physikalischen Eigenschaften, welche die Folge einer solchen Symmetrie sein würden. Um die Symmetrie und die daraus hervorgehenden Eigenschaften zu erlangen, müssen sie krystallinische Teilchen bilden, aus welchen die Krystalle sich zusammensetzen. Mit dieser Auffassung steht das Rotationsvermögen gelöster Substanzen im Widerspruche, und Vf. macht daher die weitere Annahme, dafs bei der Lsg. die Verteilung der Substanz nicht bis auf das Mol. herabgeht, sondern bei komplexeren Elementen, den krystallinischen Teilchen stehen bleibt, welche noch dieselben geometrischen und physikalischen Eigenschaften haben wie die Krystalle. Man mufs also nachweisen, dafs der gelöste Körper dieselbe Zus. hat, wie der Körper, welcher sich aus der Lsg. abscheidet. Findet während der Lsg. eine Dissociation statt, so müfste diese zunächst das Krystallwasser treffen, und das Salz müfste in der Lsg. wasserfrei sein. An den Beispielen des Chlorkobalts u. Natriumsulfats zeigt nun Vf., dafs seine Annahme richtig ist, und dafs beide Salze in Form krystallin. Partikelchen in Lsg. bestehen. (BPar. [3.] **5**. 460—65. 5/4.) SACHSSE.

F. P. Venable, *Die Einheit der Atomgewichte*. Der Vf. spricht sich unter Anführung der bekannten Gründe dafür aus, die Atomgewichte auf Sauerstoff = 16 als Einheit zu beziehen. (Am. Ass. for Adv. of Soc. JACh.; ChN. **63**. 196—97.) BODL.

Anorganische Chemie.

Clemens Winkler, *Über die Red. von Sauerstoffverbindungen durch Magnesium*. (IV. Forts. von **90**. II. 643.) Enthält die weiteren Versuchsergebnisse bei den Metallen der vierten Gruppe, das bemerkenswerteste ist der Nachweis, dafs gleich Kohlenstoff u. Silicium auch die anderen Elemente der Gruppe sich mit H vereinigen können. Dem Lanthan kommt hiernach wahrscheinlich Vierwertigkeit zu. Die Formel der Wasserstoffverbb. von Zr, Ce, Th u. La entspricht dem Ausdruck $R''H_2$. Vf. knüpft daran einige Bemerkungen über den Chemismus ferner Welten.

Die Einzelheiten der Versuchsergebnisse folgen in der vom Verf. gegebenen gedrängten Zusammenstellung.

Hauptgruppe. Oxyde RO_2. C 11,97. Magnesium vermag bei Glühhitze unter je nach Umständen mehr oder minder vollständiger Abscheidung von amorphem Kohlenstoff in Kohlensäuregas mit Glanz zu verbrennen, im Gemenge mit kohlensauren Salzen aber zu verpuffen. Die Reduktion ist in der Regel begleitet von der Bildung von Kohlenstoffmagnesium u. derjenigen von Kohlenoxydgas in wechselndem Verhältnis. Kohlenoxyd wird in höherer Temperatur durch Magnesium ebenfalls, jedoch unter wesentlich abgeminderter Glüherscheinung, zu Kohle reduziert. Aller auf solche Weise zur Abscheidung gebrachte Kohlenstoff besitzt auch nach andauernder Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure einen beträchtlichen, jedenfalls als Kohlenstoffmagnesium vorhandenen Magnesiumgehalt. Kohlenstoff u. Magnesium zeigen

ausgesprochene Neigung, sich zu verbinden, aber ihre chemische Vereinigung erfolgt bei der gemeinsamen Erhitzung beider Elemente ohne auffallende Erscheinungen u. pflegt sich nur auf die Oberfläche des Magnesiums zu erstrecken. Kohlenstoffmagnesium entwickelt mit Chlorwasserstoffsäure ein mit leuchtender Flamme brennbares Kohlenwasserstoffgas; ob der dabei verbleibende schwarze Rückstand aufser Kohlenstoff u. dem nie darin fehlenden Magnesium auch Sauerstoff als chemisch zugehörigen Bestandteil enthält, hat nicht mit Sicherheit festgestellt werden können. Der in der Abscheidung begriffene Kohlenstoff vermag sich bei gleichzeitiger Ggw. von Wasserstoff nicht mit diesem zu verbinden.

Si 28,30. Magnesium u. Silicium zeigen ausgesprochene Neigung, sich chemisch zu verbinden. Die Vereinigung beider Elemente erfolgt bei gemeinsamem Erhitzen unter schwacher Feuererscheinung. Siliciumdioxyd wird beim Erhitzen mit Magnesium unter lebhafter Feuererscheinung u. teilweisem gewaltsamen Fortschleudern des Gemenges in ein ungleichartiges Reduktionsprod. verwandelt, welches an den kühler gebliebenen Stellen die blaugraue Farbe des Siliciummagnesiums, an den höher erhitzt gewesenen die braune des amorphen Siliciums aufweist, nach dem Zerreiben u. nochmaligen Erhitzen unter Umsetzung des Siliciummagnesiums mit der noch vorhanden gewesenen Kieselsäure aber vollkommen in mit Magnesia gemengtes braunes Silicium übergeht. Bei Anwendung von überschüssiger Kieselsäure tritt keine Bildung von Siliciummagnesium, sondern nur diejenige von Silicium ein. Kieselsaure Salze werden durch Magnesium ebenfalls reduziert, wobei aufser dem Silicium auch das Metall in Freiheit gesetzt werden kann. Silicium ist in hoher Temperatur ohne Wirkung auf Kieselsäure, ein Siliciummonoxyd scheint nicht zu existieren. Das in der Abscheidung begriffene Silicium vermag sich bei gleichzeitiger Ggw. von Wasserstoff nicht mit diesem zu verbinden.

Ti 48,00. Titandioxyd wird durch Erhitzung mit einer zur Reduktion eben ausreichenden oder auch überschüssigen Menge Magnesium nicht in Titan, sondern unter lebhafter aber ruhiger Glüherscheinung in ein Gemenge von Titanmonoxyd u. titansaurem Magnesium verwandelt, welches letztere weiterer Reduktion nicht fähig ist. Bei beschränktem Magnesiumzusatze können neben titansaurem Salze andere Titanoxyde entstehen. Die Bildung von Titanmagnesium läfst sich auch bei Anwendung eines Magnesiumüberschusses nicht beobachten, wohl aber giebt ein solcher bei der darauffolgenden Behandlung des Glühproduktes mit Salzsäure Anlafs zur Entstehung der wasserstoffhaltigen Verb., Ti_2HO_4, welche beim Erhitzen in Wasserstoff u. Ti_2O_4 zerfällt u. demgemäfs mit Flamme brennbar ist. Eine Verb. des Titans mit Wasserstoff scheint nicht zu existieren.

Zr 90,40. Die Reduktion des Zirkoniumdioxyds durch Magnesium verläuft in höherer Temperatur unter mäfsiger Glüherscheinung, ist aber in der Regel keine vollkommene. Nimmt man die Erhitzung in Wasserstoff vor, so wird dieser im Augenblick der Rk. mit Lebhaftigkeit absorbiert unter Bildung von schwarzem, durch Säuren nicht angreifbarem, mit Flamme brennbarem Zirkoniumwasserstoff, ZrH_2. Die Unterss. über die anscheinende Existenz eines Zirkoniummonoxydes bedürfen der Wiederholung. Zirkoniummagnesium konnte nicht erhalten werden.

Ce 139,90. Cerdioxyd wird in höherer Temperatur durch Magnesium je nach dem angewendeten Mengenverhältnis zu Cer oder Cersesquioxyd reduziert, wobei lebhafte Glüherscheinung eintritt. Cermonoxyd u. Cermagnesium scheinen nicht zu existieren. Erfolgt die Erhitzung des Gemenges in einer Wasserstoffatmosphäre, so vollzieht sich mit dem Eintritt der Reduktion in rapider Weise die Absorption von Wasserstoff unter Bildung von braunrotem, durch Säuren zersetzbarem, mit Flamme brennbarem Cerwasserstoff, CeH_2. Gleiches Verhalten zeigt auch das Lanthan, was darauf hindeutet, dafs demselben Vierwertigkeit und somit eine andere Stellung im natürlichen System der Elemente als die jetzt angenommene zukommt.

Th 232,00. Thoriumdioxyd wird beim Erhitzen mit Magnesium unter sehr schwacher Glüherscheinung zu Thorium reduziert, doch ist die Reduktion eine unvollkommene. Erfolgt die Erhitzung des Gemenges beider in einer Wasserstoffatmosphäre, so vollzieht sich unter Absorption von Wasserstoff die Bildung von Thorwasserstoff, ThH_2. Ein Monoxyd des Thoriums scheint nicht zu existieren.

Nebengruppe. Oxyde RO_2. Ge 72,30. Heftig verlaufende, von Knall, Rauchbildung u. Fortschleudern der Masse begleitete Reduktion zu staubförmigem Germanium.

Sn 118,80. Reduktion zu Zinn unter schufsartiger Verpuffung, begleitet von Feuererscheinung u. starkem Geräusch, sowie von Fortschleudern der Masse unter gewaltsamer Zertrümmerung des Glasrohrs.

Pb 206,40. Mit gefahrvoller Heftigkeit verlaufende, von Feuererscheinung, lautem Knall, Rauchbildung u. vehementem Fortschleudern der Masse begleitete Reduktion zu Metall. (B. **24.** 873—99. 13/4. [23/3.] Freiberg i. S. Lab. d. Bergakad.) WAGNER.

E. H. Keiser, *Über das Atomgewicht des Sauerstoffes.* NOYES hat (**91.** I. 485) in der Untersuchungsmethode des Vfs. in betreff des Atomgewichtes des Sauerstoffes (**87.** 1277 u. **88.** 1165) einen Fehler zu entdecken geglaubt, der darin besteht, dafs der Vf. eine gewisse Menge W., welches von dem Palladiumwasserstoff abgegeben wird, auf eine Oxydation von Wasserstoff zurückführt, während es nach NOYES in anderen Gasen als solches enthalten gewesen sein soll. Der Vf. hat aber nachgewiesen, dafs es in der That sich gebildet hat, nicht als Dampf in den Apparat übergeführt worden ist.

Zu einer genauen Bestimmung des Atomgewichtes des Sauerstoffes ist eine vollständige Synthese von W. im Sinne von STAS nötig, d. h. Wägung des Wasserstoffes, des Sauerstoffes u. des entstandenen W. Die bisherigen Methoden beruhen sämtlich auf Differenzbestimmungen. Eine vollständige Synthese hat Vf. ausgeführt, indem er ein leergepumptes Gefäfs mit Palladiumschwamm wog, dann so viel Wasserstoff eintreten liefs, als das Pd aufnahm, den Rest durch Evakuieren entfernte u. wieder wog. So wurde das Gewicht des durch Pd absorbierten *Wasserstoffes* erhalten. Dann liefs der Vf. reinen Sauerstoff zutreten, bis aller Wasserstoff oxydiert war, verband den Apparat mit einem gewogenen Rohr mit P_2O_5 u. evakuierte vollständig. Die Summe von Pd-Gefäfs + P_2O_5-Rohr weniger der Summe der Gewichte beider Gefäfse vor dem Zutritt von Sauerstoff ergiebt das Gewicht des *Sauerstoffes.* Darauf wurde alles W. in das P_2O_5-Rohr übergeführt, dieses leer gepumpt und für sich gewogen. Die Zunahme des Gewichtes ergiebt die Menge des entstandenen *Wassers.* In drei Bestimmungen stimmte die Summe von H + O mit der des H_2O bis auf 0,2 mg; das Pd hatte keinen Verlust erlitten. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen, haben aber bisher für das Atomgewicht des Sauerstoffes fast genau die Zahl 16 ergeben. — Der Vf. macht auf eine der Bestimmung von NOYES anhaftende Fehlerquelle aufmerksam, die darin besteht, dafs festes Ätzkali zur Reinigung des Wasserstoffes benutzt wurde. Dasselbe verflüssigt sich durch die Absorption von W., u. dabei wird Luft, die in den Stücken enthalten war, entbunden u. dadurch der H verunreinigt. (AmCh. **13.** 253—56. Bryn Mawr, Pennsylvanien.) BODLÄNDER.

Henri Moissan, *Einwirkung von Phosphorpentafluorid auf Platinschwamm in der Hitze.* In einer früheren Arbeit (**86.** 355) hat Vf. gezeigt, dafs erhitzter Platinschwamm eine Spaltung des Pentafluorids in Trifluorid und freies Fluor bewirkt. Erhitzt man das Platin sehr stark, so erhält man ein Fluophosphür des Platins als geschmolzene metallische M. mit 70—80% Pt. Das Platinfluorid besitzt die Eigenschaft, sich leicht mit den beiden gasförmigen Fluoriden des Phosphors zu verbinden, und unter diesen Umständen entsteht eine krystallinische und flüchtige Verb., welche ebenfalls ein Fluophosphür des Platins ist. Zur Darst. dieser Verb. benutzt man am besten Platinschwamm, welcher etwas über Dunkelrotglut mit Phosphorpentafluorid

behandelt wird. Die Verb. verflüchtigt sich u. setzt sich an den kälteren Teilen des Apparates ab, sie ist analog mit der von SCHÜTZENBERGER entdeckten Verbindung PCl_3PtCl_2, scheint indes weniger flüchtig zu sein als diese. Die Schwierigkeit der Darst. (Glasgefäfse werden angegriffen, und auch Platinröhren sind begreiflicherweise nicht geeignet) machte es unmöglich, zur Analyse geeignete Krystalle zu gewinnen. (BPar. [3.] **5**. 454—56. 5/4.) SACHSSE.

Georg Hausknecht, *Über das Auftreten elektrischer Erscheinungen bei der Erzeugung fester Kohlensäure.* Läfst man zur Erzeugung fester CO_2 die flüssige Säure in einen Sack aus Segeltuch von 1—2 l Inhalt ausfliefsen, so bemerkt man im Dunkeln, dafs der Sack sich mit grünlich violettem Lichte füllt u. dafs aus den Poren 10—20 cm lange Funken austreten. Die Erscheinungen treten nur bei Verwendung luftfreier CO_2 auf und auch dann erst, wenn sich im Sacke eine $^1/_2$—1 cm starke Kruste fester Säure gebildet hat. Die Ursache der Erscheinung ist wohl ähnlich der der Elektrizitätserregung bei der ARMSTRONG'schen Dampfelektrisiermaschine (B. **24**. 1031—32. 27/4. [6/4.] Erkner.) WAGNER.

Edward W. Morley, *Die volumetrische Zusammensetzung des Wassers.* (Forts. zu **91**. I. 694.) In dem zweiten Teil der Arbeit, die mit einer Zeichnung und einer Photographie der angewandten Apparate versehen ist, beschreibt der Vf. die Apparate zur genauen Messung der Gasvolume. Das nämliche Volum Wasserstoff wurde fünfmal von einem Eudiometer in einen anderen übergeführt und wieder zurück; jedesmal wurde das Volum u. die Temperatur gemessen, u. die für die reduzierten Volume gefundenen Zahlen schwankten in den zehn Messungen von 210,805—210,815, also um weniger als $^1/_{50000}$ ihres Wertes. Die Bestimmung des Stickstoffes im Wasserstoffe, der aufser diesem keine Verunreinigungen enthielt, erfolgte in der früher angegebenen Weise, die des Stickstoffes im Sauerstoff durch die Differenz gegen den Stickstoffgehalt des Gases nach der Explosion des Gemisches von H u. O. Bei den Explosionen zur Bestimmung der volumetrischen Zus. des W. war das Knallgasgemisch immer durch die etwa 15-fache Menge inerten Gases, entweder überschüssigen Wasserstoffes oder überschüssigen Sauerstoffes verdünnt, indem im ersteren Falle zu einer gröfseren Menge Wasserstoff — 120 ccm — Knallgas in Portionen zugefügt u. zur Explosion gebracht wurde; nachdem alles verbraucht war, wurden die verbleibenden 120 ccm H mit etwa 8 ccm Sauerstoff vermischt, dann wurde zur Explosion gebracht, es wurde von neuem etwas Sauerstoff zugeführt, wieder explodiert u. s. f., bis nur ein kleiner Rest Wasserstoff u. der gesamte, im Wasserstoff u. Sauerstoff enthaltene Stickstoff übrig blieb; das Volum wurde gemessen, eine gemessene Menge Sauerstoff im Überschufs zugeführt, explodiert und wieder gemessen, und eine einfache Berechnung ergab sowohl den Stickstoff im Sauerstoff, als auch das Volumverhältnis H : O. In sieben Versuchen war bei den Explosionen Sauerstoff im Überschufs. Für das Verhältnis von H : O ergab sich aus diesen die Zahl 2,00023, u. die nämliche Zahl aus 13 Versuchen, bei denen Wasserstoff bei den Explosionen im Überschusse vorhanden war. Der kleinste Wert war 2,00005, der gröfste 2,00047. Die Oxydation von Quecksilber konnte meist verhindert oder rückgängig gemacht werden. CO_2 enthielten die Explosionsrückstände nur zweimal, wahrscheinlich infolge einer kleinen Verunreinigung der Eudiometerwand durch das Schmiermittel; aus der bekannten Zus. desselben und der Menge der CO_2 konnte die für die Verbrennung nötige Menge Sauerstoff berechnet u. in Abzug gebracht werden. (Sil. **41**. 276—88. April. Sep. vom Vf.) BODLÄNDER.

Ph. de Clermont, *Industrielle Darstellung des grünen Mangansulfürs.* Die Fll., welche das Metall als Chlorür enthalten (Rückstände der Chlorfabrikation), werden in der Wärme mit Schwefelammonium gefällt. Der getrocknete Nd. wird in einem H_2S- oder CO_2-Strome erhitzt. Das so erhaltene Sulfür ist schön grün u. an Licht u. Luft unveränderlich. (BPar. [3.] **5**. 449. 5/4. [4/3.*].) SACHSSE.

Ph. de Clermont und **H. Guiot**, *Anwendung von Mangansulfür als Farbstoff.* Vf. wiederholt seine Angaben über die Darst. dieses Farbstoffs (s. vorst. Ref.) etwas ausführlicher u. bespricht sodann dessen Anwendung zum Färben von Papier u. in der Ölmalerei. (BPar. [3.] **5.** 480—82. 5/4.) SACHSSE.

Romyn Hitchcock, *Die Wirkung des Lichtes auf Silberchlorid.* Der Vf. hat seine früheren Versuche (**90.** I. 97), in denen gewogene Mengen Chlorsilber in sehr dünner Schicht dem Sonnenlichte ausgesetzt wurden, fortgesetzt und gefunden, daſs der Gewichtsverlust des AgCl bis auf 8,57% im Mittel, also etwa $^1/_4$ des im AgCl enthaltenen Chlors stieg. Durch Behandlung des Nds. nach der Exponierung mit HNO_3 wurde eine dem entwichenen Chlor äquivalente Menge Silber in Lsg. gebracht. Der Vf. glaubt, daſs damit noch nicht das Ende der Lichteinwirkung auf AgCl erreicht sei. (AmCh. **13.** 273—77.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

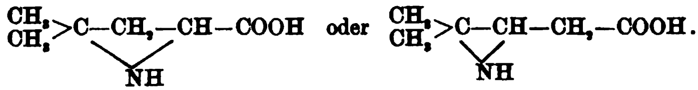
E. Hartmann, *Über die erschöpfende Chlorierung einiger hochmolekularer Fettkörper.* Vf. hat Caprylen, Diisobutyl, Diisoamyl, Cetyljodid, Palmitinsäure, Pennsylvaniapetroleum, Ozokerit von Boryslaw, Bienenwachs, Perchlormesol u. Perchloräthan mit stark überschüssigem u. jodhaltigem $SbCl_5$, zuletzt teils über 300°, zum Teil weit über 400° erhitzt. Die Reaktionsprodukte waren Perchlormethan u. Perchlorbenzol, intermediär tritt auch Perchloräthan und Perchlormesol auf, letztere Verbb. werden schlieſslich in Perchlormethan verwandelt.

Für die Darst. von Diisobutyl u. Diisoamyl empfiehlt Vf. die Bromide an Stelle der Jodide. (B. **24.** 1011—26. 27/4. [28/3.] Zürich. MERZ's Lab.) WAGNER.

Giacomo Corselli, *Terebinsäure.* Erhitzt man Terebinsäure mit alkoh. Ammoniak 6 Stunden lang auf 160—170°, so öffnet sich nach dem Erkalten das Rohr mit leichtem Drucke. Bei der Dest. des Prod. geht Ammoniumcarbonat über, und man erhält als Rückstand eine krystallinische M., welche aus sd. W. umkrystallisiert, bei 204° schm., Blättchen bildet und die Zus. $C_6H_{11}O_2N$ hat. Die Substanz ist eine Säure, von welcher das Silbersalz, $C_6H_{10}O_2NAg$, dargestellt und analysiert wurde. Läſst man auf die wss. Lsg. der Säure salpetrige Säure einwirken, so erhält man farblose Krystalle, $C_6H_{10}N_2O_3$, welche bei 170° schmelzen und eine Nitrosoverb. darstellen.

Bei Einw. von Anilin auf Terebinsäure beginnt bei 150° CO_2-Entwickelung, und man erhält die krystallinische u. bei 153—154° schm. Verb. $C_{12}H_{15}NO$, welche das Anilid der Brenzterebinsäure ist und sich durch Kali in Brenzterebinsäure u. Anilin spalten läſst. Erhitzt man das Anilid mit Chloracetyl, so erhält man die bei 175° schm. Acetylverb. $C_{12}H_{14}ON(C_2H_3O)$.

Obwohl das bei 204° schm. Prod. des Ammoniaks auf Terebinsäure die Zus. eines Amids der Brenzterebinsäure hat, so hat es doch andere Eigenschaften als dieses, denn es l. sich bei längerem Kochen in Salpetersäure u. Salzsäure u. scheidet sich beim Erkalten unverändert wieder ab, auſserdem hat es saure Eigenschaften, was beweist, daſs das Carboxyl der Terebinsäure bei der Einw. des Ammoniaks unverändert bleibt. Andere Thatsachen, welche auf die chemische Struktur der Substanz Licht werfen können, sind die Bildung des Nitrosoderivats u. die Entwickelung von Gas beim Öffnen der Röhre. Letzteres kann offenbar nur Wasserstoff sein, und man muſs daher folgern, daſs das Ammoniak zwei Atome H abgiebt, und daſs die beiden freien Valenzen des Stickstoffs diejenigen Valenzen sättigeen, welche gleichzeitig in dem Reste der Terebinsäure durch Elimination der CO_2-Elemente frei werden. Für die fragliche Verb. sind also folgende zwei Formeln möglich:



(Gz. **21**. 271—76. 15/3. Palermo, Laborat. d. Univ.) SACHSSE.

Arthur Michael u. **Paul C. Freer**, *Über die Addition von Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäthern zu den Äthern ungesättigter Säuren.* (2. Mitteilung). Wie schon früher (**87**. 714) mitgeteilt, verläuft die Einw. von Zimmtsäureäther auf Natriumacetessigäther in abnormer Weise. Bei Anwendung beider in äquivalenten Verhältnissen scheiden sich, wenn man die alkoh. Lsg. bei 10° sich überläfst (12 Stdn.), grofse, durchsichtige Krystalle des Additionsprod. $C_6H_5—CH—CH—CO_2.C_2H_5.2CH_3—CONa—CH—CO_2.C_2H_5$ ab, welches sich beim Stehen mit W. quantitativ in Zimmtsäure- u. Acetessigäther zers. Aus der Mutterlauge des Additionsprod. läfst sich die Hälfte des verwendeten Zimmtsäureäthers wieder gewinnen. Das Additionsprod. liefert beim Erhitzen mit A. das Kondensationsprod. $C_{15}H_{16}O_4$ (F. 144—145°, früher zu 140,5° angegeben; Ausbeute 205 g aus 242 g Zimmtsäureäther), welches beim Behandeln seiner Lsg. in wss. Na_2CO_3 mit Phenylhydrazinchlorhydrat u. Natriumacetat das *Hydrazon*, $C_{15}H_{16}O_3{=}N—NHC_6H_5$ (F. 74—75°, amorph, weifs) bildet. Alkoh. Kali verseift den Körper $C_{15}H_{16}O_4$ zu einer Säure (aus dem Kaliumsalze durch Mineralsäuren fällbar), welche zunächst bei 95° unter CO_2-Entw. schm., sofort wieder erstarrt u. dann wieder bei 175° schm. Die höher schm. Substanz hat die Zus. $C_{12}H_{12}O_2$ (F. 184—185°, glänzende Nadeln, ll. in A., Ä., unl. in Lg.; l. in wss. Na_2CO_3 unter CO_2-Entw.). Diese Körper entstehen nach den Gleichungen:

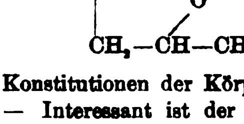
$$C_{12}H_{11}O_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O = C_{12}H_{11}O_2.CO_2H + C_2H_5OH,$$
$$C_{12}H_{11}O_2.CO_2H = C_{12}H_{12}O_2 + CO_2.$$

Der Körper $C_{12}H_{12}O_2$ giebt: a. in neutraler Lsg. in Ammoniak mit Hydroxylaminchlorhydrat (wss. Lsg.) das *Oxim* $C_{24}H_{22}O_3N(OH)$ (F. 129—131° unter Zers., weifses Pulver aus h. W.), in alkoh. Lsg. mit freiem Hydroxylamin (wss. Lsg.) das *Oxim* $C_{12}H_{12}ON(OH)$ (annähernd) (F. 172°, weifs, amorph, ll. in A., Ä., unl. in Lg.), und enthält demnach eine Carbonylgruppe; b. beim Erhitzen mit Anilin den Körper $C_{24}H_{22}O_3{=}NC_6H_5$ (F. 237—238°, weifse Oktaeder aus Weingeist, unl. in wss. Na_2CO_3 u. NaOH); c. beim längeren Erhitzen mit wss. Alkalien die Verb. $C_{12}H_{14}O_3$ (F. 83 bis 84°, Nadeln aus Lg., grofse, harte Prismen aus W. u. CS_2), nach der Gleichung:

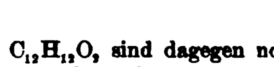
$$C_{12}H_{12}O_2 + H_2O = C_{12}H_{14}O_3.$$

Letztere Verb. liefert ein Oxim, $C_{12}H_{14}O_2N(OH)$ (F. 93—94° unter Zers., amorph, ll. in A., Ä., sehr wl. in Lg., Bzl.), giebt bei der Behandlung mit $KMnO_4$ Benzoësäure, bei Einw. von PCl_5 Zimmtsäure, bei der Reduktion der alkoh. Lsg. mit Natriumamalgam das *δ-Lakton* (I), $C_{12}H_{14}O_2$ (K. 271—273° bei 17 mm, dickflüssiges Öl, fast unl. in wss. Na_2CO_3, in der Hitze l. u. aus der Lsg. durch Mineralsäuren wieder fällbar). Die Verb. $C_{12}H_{14}O_3$ ist demnach eine einbasische Carbonylsäure der Konstitution (II), was auch mit den sonstigen Eigenschaften derselben übereinstimmt:

I



II

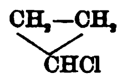


Die Konstitutionen der Körper $C_{15}H_{16}O_4$ u. $C_{12}H_{12}O_2$ sind dagegen noch unaufgeklärt. — Interessant ist der auffallende Unterschied in dem Verhalten von Natriumacetessig- u. von Natriummalonsäureäthern gegen Zimmtsäureäther. Die Na-

triummalonsäureätheraddition eignet sich besonders zur Synthese von mehrbasischen Säuren u. erhielten Vff. z. B. mit Fumarsäureäther einen Äther (K. 202—203° bei 16 mm), der bei der Verseifung Tricarballylsäure lieferte. (Jpr. [2.] **43.** 390—95. 2/4.) WACHTER.

Carl Hell u. Chuna Kitrosky, *Über die Bildung von Nitrilen bei der Oxydation mit Salpetersäure.* Vff. bestätigen die von WAHLFORS beobachtete Bildung von Nitrilen bei der Oxydation von Ricinusöl mit HNO_3 (B. **23.** Ref. 404). Die Nitrile entstehen jedenfalls aus in dem Öl erhaltenen Ketonen u. Aldehyden; denn bei deren Oxydation entstehen reichlich Nitrile. Aus Önanthol wird z. B. 1% *Önanthonitril,* aus Methylnonylketon *Oktylcyanid* gebildet. Über die Art u. Weise, wie diese Ketone u. Aldehyde mit der Salpetersäure oder vielmehr deren Reduktionsprodd. sich vereinigen, lassen sich bis jetzt nur Vermutungen hegen. Vielleicht wirken bei der Rk. auftretende organische Substanzen auf die Salpetersäure wie nascierender Wasserstoff, d. h. sie reduzieren zu NH_3 oder NH_2OH. In den Prodd. der Oxydation fanden sich übrigens erhebliche Mengen Ammonsalz. (B. **24.** 979—87. 13/4. [3/4.] Stuttgart. Org. Lab. d. Polyt.) WAGNER.

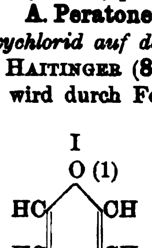
G. Gustavson, *Über die Reaktionsfähigkeit des Monochlortrimethylens und einiger verwandten Verbindungen.* Das aus den niedrig sd. Einwirkungsprodd. von Chlor auf Trimethylen durch Fraktionierung erhaltene Monochlortrimethylen:



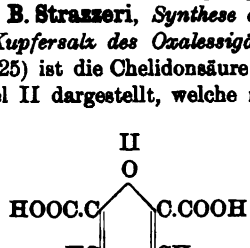
(K. 43° bei 744 mm, angenehm süfslich riechende Fl., unl. in W., spezifisch leichter als W.), wurde zunächst auf das Verhalten zu Brom geprüft. Nach den Unterss. verbindet sich letzteres sowohl im Tageslichte als auch im Dunkeln (bei 16—18°) leichter mit Monochlortrimethylen zu $C_3H_5ClBr_2$ als mit Dichlortrimethylen. Mischungen von $C_3H_5Cl + Br_2$ (67,65% Br) u. $C_3H_4Cl_2 + Br_2$ (59,03% Br) zeigten an freiem Brom im ersteren Falle nach 82 Tagen 31,63%, im zweiten Falle nach 84 Tagen noch 51,32%. Viel gröfser ist die Geschwindigkeit der Rk. von Brom auf Trimethylen, indem bei 16—18° im Dunkeln nach 72 Stdn. schon 43,9% Br verschwunden waren. — Unterss. hinsichtlich der Zers. des Monochlortrimethylens durch alkoh. Kalilsg. ergaben, dafs unter allen bis jetzt untersuchten Isomeren von der Formel C_3H_5Cl das Monochlortrimethylen die gegen alkoh. Kalilsg. beständigste Verb. ist. Zum Unterschiede von den Monochlorpropylenen (WISLICENUS) bildet sich bei der Zers. des Monochlortrimethylens mit alkoh. Kalilsg. kein Gas, jedoch hofft Vf., das hierbei erwartete Allylen von geschlossener Struktur, $\begin{matrix}CH\\ \Vert\\ CH\end{matrix}\!\!>CH_2$, noch zu erhalten. Letzteres Gas mufs wegen der gröfseren Spannung entweder der einfachen Bindungen oder der doppelten Bindung besondere chemische Eigenschaften offenbaren. Durch W. wird das Monochlortrimethylen etwas leichter zers. als das Dichlortrimethylen. (Jpr. [2.] **43.** 396—402. 2/4. [6/3.] St. Petersburg.) WACHTER.

A. Peratoner u. B. Strazzeri, *Synthese der Pyrone. I. Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf das Kupfersalz des Oxalessigäthers.* Nach den Unterss. von LIEBEN u. HAITINGER (**84.** 725) ist die Chelidonsäure eine Dicarbonsäure des Pyronkernes (I) u. wird durch Formel II dargestellt, welche namentlich auf die Spaltungsprodd. der Säure sich gründet, die bei Anwendung von Alkalien in der Wärme als Spaltungsmittel aus Aceton u. Oxalsäure bestehen. So sehr nun die Bildung des Acetons u. auch die Umwandlung der Pyronverbb. in Derivate des Oxypyridins u. des Pyridins einerseits die Existenz der CO-Gruppe in dem Pyron wahrscheinlich machen, so son-

I

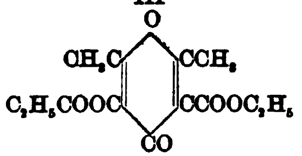


II

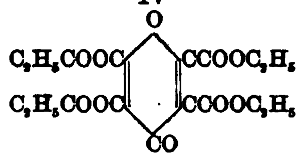


derbar ist es andererseits, daſs das Pyron nach V. MEYER (B. **17**. 1061) nicht mit Hydroxylamin reagiert. Auch die Synthesen von Pyronderivaten von CONRAD und GUTZEIT (B. **19**. 22; **87**. 333) u. von FEIST (**91**. I. 315), bei welchen von Prodd. ausgegangen wurde, welche schon die —CO—Gruppe enthielten, haben keine Aufklärung gebracht, weil zwar diese Pyronderivate dem Pyron selbst sehr ähnliche Eigenschaften zeigten, wir aber trotzdem noch keine Synthese einer natürlichen, von diesem Kerne abstammenden Verb. besitzen. Es schien daher von Interesse, die Synthese einer die CO-Gruppe enthaltenden Verb. zu versuchen, durch deren Kondensation man entweder zum Pyron selbst oder zu einem seiner bekannten natürlichen Derivate gelangen konnte. Dieser Vers. wird erleichtert durch die Arbeit von FEIST über die Dehydroessigsäure, wobei beobachtet wurde, daſs der Dimethylpyrondicarbonsäureäther von CONRAD u. GUTZEIT, dem die folgende Formel III zukommt, bei der Verseifung mit verd. Schwefelsäure auch die beiden Carboxyle abgiebt u. ein Dimethylpyron liefert. Stellt man nun, von einer Carbonylverb. ausgehend, den Tetracarbonsäureäther des Pyrons (IV) dar, so kann man durch eine analoge Rk., je nach dem Verlaufe der Verseifung, entweder das Pyron oder die Chelidonsäure erhalten.

III



IV



Indem sich Vff. hierüber weitere Mitteilungen vorbehalten, beschäftigen sie sich zunächst mit der Einw. von Kohlenstoffoxychlorid auf das Kupfersalz des Oxalessigäthers, durch welche der Tetracarbonsäureäther erhalten werden sollte:

$$\begin{matrix} C_2H_5COOCO & COOOC_2H_5 \\ C_2H_5COO\dot{C}H.Cu.\dot{C}H.COOC_2H_5 \end{matrix} + Cl_2CO = (C_2H_5COOC)_4O.CO + H_2O + CuCl_2$$

welche aber in anderer als der erwarteten Weise verläuft.

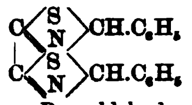
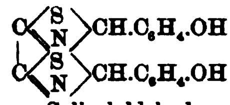
Das Cu-Salz des fraglichen Ä. wird dargest., indem man den in A. gel. Ä. zu einer verd. Lsg. von Cu-Acetat setzt u. umschüttelt. Es bildet sich ein reichlicher, hellgrüner Nd. Das Salz krystallisiert in kleinen Nadeln von grüner Farbe, die sich in sd. Bzl. u. Toluol l., in den k. Fll. aber nur wl. sind. Das Kohlenstoffoxychlorid wirkt nur sehr langsam auf den Oxalessigäther ein. Das Prod. wurde mit Phenylhydrazin behandelt u. die dadurch erhaltene Verb. fraktioniert aus wss. A. krystallisiert. Die erste u. gröſste Portion bestand aus dem Hydrazon der Brenztraubensäure, $C_9H_{10}O_2N_2$, die weitere Portion hatte aber ein verschiedenes Aussehen und besaſs die Zus. eines Hydrazons einer chlorierten Brenztraubensäure, $ClCH_2C\lessgtr\begin{matrix}COOH\\N.NH.C_6H_5\end{matrix}$. Erwärmt man die Substanz auf 199—200°, so schm. sie, bald darauf wird dieselbe aber wieder fest, wobei CO_2 entweicht. Aus dem Rückstand, welcher chlorhaltig ist, läſst sich eine schwache Base isolieren, über welche Vff. zunächst nur Vermutungen aussprechen.

Die Verss. zeigen, daſs bei längerer Einw. von Kohlenstoffoxychlorid auf das Cu-Salz des Oxalessigäthers etwas Chloroxalessigäther, $COOC_2H_5.CO.CHCl.COOC_2H_5$, entsteht, welcher dann weiter in die chlorierte Brenztraubensäure zerfällt, deren Hydrazon oben beschrieben wurde. (Gz. **21**. 283—92. 15/3. Palermo.) SACHSSE.

G. Ciamician und **C. U. Zanetti**, *Einwirkung von Hydroxylamin auf Pyrrole.* Ausführlicher Bericht über Unterss., über welche bereits früher (**90**. II. 297. 301) nach anderen Quellen referiert wurde. (Gz. **21**. 231—47. 15/3. Bologna.) SACHSSE.

Carlo Umberto Zanetti, *Synthese des c-Äthylpyrrols.* (Gz. **21**. 248—50. 15/3. [Juli 1890.] Bologna; C. **90**. II. 949.) SACHSSE.

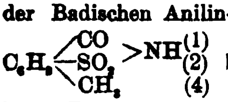
Julius Ephraim, *Über die Einwirkung von Aldehyden auf Thioamide I.* Benzaldehyd u. Salicylaldehyd vereinigen sich mit Rubeanwasserstoff (Dithiooxamid), so zwar, dafs 2 Mol. Amid mit einem Mol. Aldehyd reagieren. Die neuen Verbb. werden durch HgO nicht entschwefelt, durch HCl nicht gespalten. HNO_3 führt die Verb. aus Benzaldehyd in eine Nitroverb., $C_{16}S_2N_4O_4H_{10}$, Krystalle aus sd. Anilin, F. 269°, über, die durch Sn oder Zn u. Säuren nicht reduziert wird. HJ u. P reduziert zwar, spaltet aber auch, es entstehen p-Amidobenzylamin u. H_2S, aber kein NH_3. Die ursprüngliche Verb. aus Benzaldehyd liefert bei gleicher Behandlung kein Benzylamin, sondern Benzoësäure. Vf. glaubt, dafs der Rubeanwasserstoff in der tautomeren Form (C[SH]:NH)$_2$ reagiere u. dafs die Verbb. die Formeln I u. II haben:

I  II 

aus Benzaldehyd, gelblichweise Nadeln, aus Bzl. oder Eg., F. 209°, ll. in Bzl., weniger in Eg.

aus Salicylaldehyd, gelbe Krystalle aus Chlf., Dibenzoat, $C_{16}S_2N_2O_2H_{10}(CO.C_6H_5)_2$, F. 156°.

(B. **24.** 1026—31. 27/4. [4/4.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

Wyatt W. Randall, *Über o-Sulfo-p-toluylsäure und einige ihrer Derivate.* Als Ausgangspunkt zur Darst. der Säure $C_6H_3.COOH(1).SO_3H(2).CH_3(4)$ wurde das von der Badischen Anilin- u. Sodafabrik dargest. Methylsaccharin oder p-Toluylsulfinid,  benutzt, welches in analoger Weise wie das Saccharin selbst beim Erhitzen mit verd. Säuren in das saure Ammonsalz der o-Sulfo-p-toluylsäure übergeht. Aus diesem wurde die Säure selbst dargestellt, indem zunächst durch Behandlung mit PCl_5 das Chlorid der Säure $C_6H_3.COCl.SO_2Cl.CH_3$, F. 59°, gewonnen wurde, welches beim Kochen mit W. in HCl und die o-Sulfo-p-toluylsäure übergeht. Dieselbe krystallisiert mit $3^1/_2$ Mol. Wasser in anscheinend tetragonalen Krystallen, wird bei 135—140° wasserfrei u. schm. bei 158°. Sie ist zweibasisch u. bildet zwei Reihen von Salzen; die neutralen sind ll. in W., das Ammoniumsalz hat $2^1/_2$, das Calciumsalz 1, das Silbersalz $1^1/_2$ Mol., das Magnesium- und das Kalisalz eine nicht bestimmte Menge Krystallw., das Bariumsalz ist wasserfrei. Die sauren Salze sind etwas weniger l., das Kalium- u. Ammoniumsalz krystallisieren wasserfrei, das Calcium- u. Bariumsalz mit 4 Mol. W. auf 1 Atom Metall, das Magnesiumsalz mit einer nicht bestimmten Menge W. Beim Schmelzen des neutralen Kalisalzes mit Ätzkali entsteht die *o-Oxy-p-toluylsäure*, F. 177,5—178,5° (korr.); sie ist identisch mit der von ENGELHARDT u. LATSCHINOW u. a. untersuchten Säure.

Durch Umkrystallisieren aus W. wurde aus dem Handelsprodukte das reine p-Toluylsulfinid dargestellt; es bildet rein weifse Nadeln, krystallisiert mit $^1/_2$ Mol. W., schm. bei 249—250° u. verflüchtigt sich ebenso wie die freie Säure, z. Teil wenn das Krystallwasser durch Erhitzung auf 190° ausgetrieben ist. 10 000 Tle. W. lösen in der Kälte 15 Tle. des Präparates; dasselbe besitzt einen intensiv süfsen Geschmack, dem aber ein bitterer Nachgeschmack folgt. Es verhält sich wie eine einbasische Säure, indem der Imidwasserstoff durch Metall ersetzt wird. Von den Salzen krystallisiert das ll. Bariumsalz mit 5, das wl. Silbersalz mit $1^1/_2$ Mol. W.

Durch Mischen der wasserfreien o-Sulfo-p-toluylsäure mit P_2O_5 u. Erhitzen auf 145° wurden durchsichtige Rhomboeder erhalten, die an der Luft zerfliefsen u. wahrscheinlich das Anhydrid der Säure darstellen. — Die von FITTICA (A. **172.** 327) aus Thiothymol dargestellte Säure ist entweder überhaupt keine o-Sulfo-p-toluylsäure gewesen oder doch eine stark verunreinigte, da die angegebenen Eigenschaften mit

denen, die der Vf. konstatierte, nicht übereinstimmen. (AmCh. **13.** 256—273. JOHN HOPKINS Univ.) BODLÄNDER.

Georg Zölffel, *Über die Gerbstoffe der Algarobilla und der Myrobalanen.* Mit Algarobilla (Algarobito, Algarobo) bezeichnet man die Früchte mehrerer chilenischer Caesalpiniaceen. Sie enthalten Gerbstoff, dienen in ihrer Heimat zum Gerben und zur Schwarzfärberei u. gelangen seit einiger Zeit auch auf den europäischen Markt. Den reichlichsten Gerbstoffgehalt besitzen die Hülsenfrüchte der Caesalpinia brevifolia Benth. (syn. Balsamocarpon brevifolium Clos.) (5 cm lang, 1—1,5 cm dick, walzenförmig, an der Naht u. am Rücken öfters eingebogen, gelb bis braun, stellenweise zinnoberrot). Das Studium des Gerbstoffes führte zu folgenden Resultaten: 1. Der Gerbstoff der „Algarobilla" von Caesalpinia brevifolia Benth. ist ein Gemisch zweier Gerbstoffe, von denen der eine (8—10%) das Glykosid der Gallusgerbsäure (liefert bei der Hydrolyse Gallussäure u. Dextrose), der andere (Hauptmenge) eine zuckerfreie Gerbsäure der Formel $C_{14}H_{10}O_{10}$ ist. Letztere, ein hellgelbes, in W. ll. Pulver, welches sich gegen Metalle, Eiweifs, Leim u. Alkaloide ganz wie der ursprüngliche Gerbstoff verhält, wird leicht in *Ellagsäure*, $C_{14}H_6O_8$, resp. $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$ (fast weifse, wenig ins Lederfarbene spielende, mikrosk. kleine Nadeln, sehr wl. in W., wl. in A., ll. in Alkalien mit gelber Farbe, bei Alkaliüberschufs an der Luft blutrot werdend), u. W. gespalten u. ist daher *Ellaggengerbsäure.* Dieselbe Gerbsäure wurde schon früher in unreiner Form von LÖWE aus den Myrobalanen und Dividivifrüchten dargestellt. 2. Die Ellaggengerbsäure enthält fünf durch Acetylgruppen vertretbare Hydroxyle u. besitzt daher folgende Konstitution: $HO.CO.C_6H_2(OH)_2.O—O—CO.C_6H_2(OH)_3$.— Derivat: *Pentacetylellaggengerbsäure*, $C_{14}H_5(C_2H_3O)_5O_{10}$ (leichtes, grauweifses Pulver, luftbeständig, swl. in W., ll. in A.), erhalten durch Erhitzen der Säure (5 g, mit Eg. durchfeuchtet) mit Acetanhydrid. — 3. Die Ellagsäure liefert ein *Tetraacetylderivat* u. nicht, wie erwartet, eine Diacetylverb., so dafs behufs Feststellung der Konstitution derselben weitere Unterss. nötig sind. — 4. Die Trennung der beiden Gerbsäuren der Algarobilla geschah durch Überführung des Gallusgerbstoffes in Gallussäure mittels verd. Schwefelsäure (Kochen) u. Entfernen der Gallussäure mit Ä. — 5. Der Gerbstoff der Myrobalanen ist ebenfalls ein Gemisch von Gallusgerbsäureglykosid u. Ellaggengerbsäure (Hauptmenge). — 6. In den Algarobillafrüchten u. in den Myrobalanen sind geringe Mengen von Gallussäure präexistierend vorhanden, in ersteren aufserdem noch etwas Oxalsäure. (Ar. **229.** 123—60. 23/3. [15/2.] Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

G. Mazzara und **A. Leonardi**, *Verhalten der Aldehyde gegen o-Amidophenole.* Bei der Unters. der Rk. zwischen aromatischen Aldehyden und den o-Diamidoderivaten, durch welche Benzylbenzenylverbb. entstehen, die von LADENBURG entdeckt u. von ihm Aldehydine genannt wurden, fand HINSBERG (B. **19.** 2025), dafs die aromatischen Aldehyde sich wie ein Gemenge eines Mol. Alkohol mit einem Mol. Säure verhalten. Später (**87.** 928) wies HINSBERG nach, dafs ein Gemisch gleicher Moleküle Benzoësäure und Benzylalkohol unter den Bedingungen der Aldehydinbildung nicht auf Diamidotoluol einwirkt, u. er kam daher zu der Auffassung, dafs sich bei der Einw. von Benzaldehyd auf das Diamid zunächst eine Dibenzylidenverbindung, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=CHX}{N=CHX}$, bilde, welche wegen ihrer Unbeständigkeit auch bei gewöhnlicher Temperatur sich in ein Benzylbenzenylderivat umwandelt. Gegen die Bildung dieser intermediären Verb. spricht, wie schon HINSBERG bemerkt hat, die Beständigkeit, welche das Benzylidenanilin, $C_6H_5N=CHC_6H_5$, gegen Wärme zeigt, u. teilweise die Thatsache, dafs die fetten Aldehyde bei gleicher Behandlung mit Diamidoderivaten neben alkylierten Verbb., welche von der Diäthylidenverb., $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=CHX}{N=CHX}$, abstammen, auch nicht alkylierte Verbb. geben, deren Bildung augenscheinlich auf eine

solche intermediäre Verb. sich nicht zurückführen läßt. HINSBERG betrachtet dieselben als abstammend von der Verb. $C_6H_4<\substack{NH\\NH}>CHX$, welche durch Einw. eines zweiten Mol. des Aldehyds einen Alkohol u. die Anhydrobase bildet:

$$C_6H_4<\substack{NH\\NH}>CHX + CHOX = C_6H_4<\substack{N\\NH}>CX + CH_2OHX.$$

Vff. hielten es für wichtig, die Einw. der aromatischen Aldehyde auf die Diamidophenole zu untersuchen, u. schliefsen daraus, dafs die Rk. der Aldehyde, fetter oder aromatischer, auf die Diamidoderivate der aromatischen KW-stoffe in drei Phasen verläuft. In der ersten reagiert 1 Mol. des Aldehyds auf 1 Mol. der Diamidoverb.:

$$C_6H_4<\substack{NH_2\\NH_2} + CHOX = C_6H_4<\substack{NH\\NH}>CHX + H_2O;$$

in der zweiten erhält man durch nachträgliche Einw. eines Moleküls Aldehyd die Anhydrobase:

$$C_6H_4<\substack{NH\\NH}>CHX + CHOX = C_6H_4<\substack{N\\NH}>CX + CH_2OHX;$$

in der dritten reagiert der gebildete A. u. giebt die alkylierte Anhydrobase:

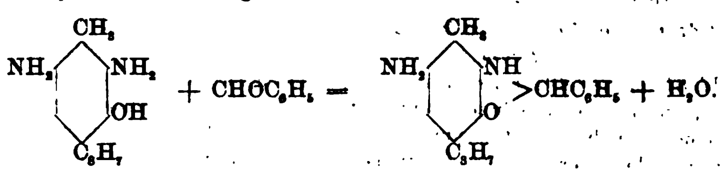
$$C_6H_4<\substack{N\\NH}>CX + CH_2OHX = C_6H_4<\substack{N>CX\\N-CH_2X} + H_2O.$$

Beim Erhitzen von Diamidothymolchlorhydrat mit Benzaldehyd erhält man lange seidenglänzende Nadeln einer bei 152° schm. Verb. von der Formel $C_{24}H_{24}ON_2$, welche nach der Gleichung:

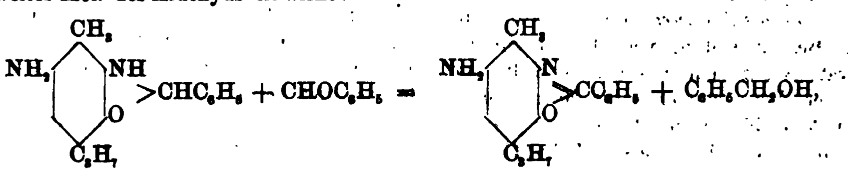
$$C_{10}H_{16}ON_2 + 2C_7H_6O = C_{24}H_{24}ON_2 + 2H_2O$$

entsteht und *Benzylamidobenzamidothymol*, $C_6H[CH_3\substack{N\\O}>C.C_6H_4.C_3H_7.NH.CH_2.C_6H_5]$, ist, weil man genau dieselbe Base auch durch Einw. von Benzylchlorid auf Amidobenzamidothymol (**90.** I. 1021) erhalten kann.

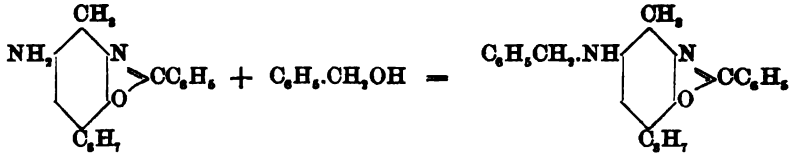
Die Entstehung des fraglichen Benzylbenzenylderivates durch Einw. von Benzylchlorid auf Amidobenzamidothymol veranlassen die Annahme, dafs mit Benzaldehyd u. Diamidothymol zunächst folgende Rk. entsteht:



Dafs dann auf das intermediäre Produkt, welches dem von HINSBERG bei der Einw. von fetten Aldehyden auf o-Diamidoderivate angenommenen analog ist, ein zweites Mol. des Aldehyds einwirkt:

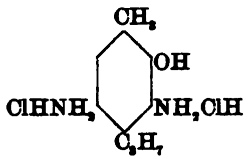


und dafs endlich der A., auf die NH_2-Gruppe wirkend, W. und das Benzylbenzenylderivat giebt:



Der Vergleich der drei Phasen dieser Rk. mit der Unters. von LADENBURG u. HINSBERG zeigt, daſs das Hydroxyl im m-Diamidothymol in derselben Weise funktioniert wie die NH_2-Gruppe in den o-Diamidoverbb. Diese Ähnlichkeit im Verhalten führt zu der Annahme, daſs bei der Rk. der Aldehyde auf das o-Diamidobenzol als Zwischenprod. eine Substanz von der Formel $C_6H_4<^{NH}_{NH}>CHX$ entsteht, u. daſs die Benzenylverb. aus dieser u. nicht aus einer Dibenzylidenverb., $C_6H_4<^{N=CH.C_6H_5}_{N=CH.C_6H_5}$ abstammt, wie schon HINSBERG vermutet hat. (Gz. **21**. 251—55. 15/3. [Nov. 1890] Parma. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

G. Mazzara u. **A. Leonardi**, *Ladenburg's Verfahren zur Unterscheidung der o-Diamine von ihren Isomeren.* In der obigen Mitteilung haben Vff. gezeigt, daſs das Chlorhydrat des Diamidothymols beim Erwärmen mit Benzaldehyd unter Entwickelung von HCl eine Benzenylverb. liefert. Auch das Chlorhydrat des Diamidocarvakrols von beistehender Konstitution, und das Chlorhydrat des o-Amidophenols entwickeln schon bei 100° HCl, wenn man sie mit Benzaldehyd erwärmt, u. lassen wahrscheinlich die entsprechenden Benzenylverbb. entstehen. LADENBURG (**78**. 374) gründet die Unterscheidung eines o-Diamins von seinen Isomeren auf die Entwickelung von HCl, welche beim Erwärmen mit Benzaldehyd auf 100° erfolgt. Aus dem Gesagten folgt daher, daſs diese Rk. auch auf die o-Amidophenole u. die Diamidophenole anwendbar ist, welche die NH_2-Gruppen nicht unter einander in O-Stellung, aber eine Hydroxylgruppe zu einer Amidgruppe in o-Stellung haben. Die Rk. von LADENBURG ist daher nicht charakteristisch für die Diamine. (Gz. **21**. 256. 15/3. [Nov. 1890.] Parma. Lab. d. Univ.) SACHSSE.



Rudolf de Roode, *Über einige Derivate des Benzoylsulfinids u. die Veränderung in deren Geschmack bei Änderung in der Zusammensetzung.* Das von REMSEN und BAYLEY (**87**. 64) dargestellte p-Bromsulfinid hat die eigentümliche Eigenschaft, daſs es, auf die Spitze der Zunge gebracht, einen stark süſsen und auf dem hinteren Teil der Zunge einen rein bitteren Geschmack entfaltet. Der Vf. wollte prüfen, ob auch die anderen p-Halogenderivate des Sulfinids sich ähnlich verhielten und vielleicht einen mit dem Atomgewicht des substituierenden Halogens sich gesetzmäſsig ändernden Einfluſs auf die Geschmacksnerven besäſsen. Ausgegangen wurde in allen Fällen von der p-Diazotoluol-o-sulfosäure. Durch Erhitzen derselben mit HF entstand *p-Fluortoluol-o-sulfosäure*, deren Bariumsalz die Formel $(C_7H_6O_3SF)_2Ba + H_2O$ besitzt. Bei Anwendung von HCl an Stelle der HF entstand das entsprechende Chlorderivat, welche ein wasserfreies Kali- und ein Barytsalz mit 1 Mol. W. bildet. In analoger Weise entstehen die Brom- und Jodderivate der Säure, die beide Kalisalze mit 1 Mol. W. geben. Neben der p-Jodtoluolsulfosäure entsteht auch noch Toluolsulfosäure. Durch successive Behandlung der trockenen Kalisalze der Halogentoluolsulfosäuren mit PCl_5 und mit NH_3 wurden die entsprechenden Sulfochloride, bezw. -amide erhalten. Das *p-Fluortoluolsulfonamid* hat F. 155°, das Chlorderivat, F. 145°, das Jodderivat, F. 185—187°, und die Eigenschaften des Bromderivates stimmen mit den von JENSEN und HÜBNER und POST berichteten überein. Die Sulfonamide

gehen bei Oxydation mit alk. Permanganatlsg. in die entsprechenden Halogensulfinide über, deren Kalisalze sämtlich mit $7^1/_2$ Mol. W. krystallisieren. Von den freien Sulfiniden hat das p-Fluorsulfinid, F. 200—202°, einen sehr süfsen Geschmack, mit wenig bitterem Nachgeschmack. Bei dem Chlorsulfinid, F. 218°, ist der bittere Nachgeschmack intensiver als der anfänglich süfse Geschmack; beide Einwirkungen auf die Zunge sind deutlich ausgeprägt. Die Eigenschaften des Bromderivates sind von REMSEN u. BAYLEY (a. a. O.) beschrieben worden. p-Jodsulfinid, F. 230—232°, hat gar keinen süfsen und nur einen schwach bitteren Geschmack. Es besteht also keine bestimmte Beziehung zwischen der chemischen Aktivität des substituierenden Halogens und dem Geschmack des Sulfinids.

Sowie Benzoylsulfinid beim Kochen mit verd. HCl in das saure Ammoniumsalz der o-Sulfobenzoësäure übergeht (vgl. REMSEN und Burton **89**. II. 874), bildet p-Chlorsulfinid bei gleicher Behandlung das *saure Ammoniumsalz der p-Chlor-o-sulfobenzoësäure*, $C_6H_3(CO_2H)(SO_2NH_4)Cl$. (AmCh. **13**. 217—32; Labor. von REMSEN.)

BODLÄNDER.

Heinrich Goldschmidt u. **August Poltzer**, *Zur Kenntnis der o-Amidoazokörper*. GOLDSCHMIDT hat mit ROSSEL (**90**. I. 713) über ein Kondensationsprod. aus Benzaldehyd u. o-Amidoazotoluol berichtet, dem die Formel eines Triazins, $C_7H_7<\genfrac{}{}{0pt}{}{N-CH.C_6H_5}{N-N.C_6H_4.CH_3}$, zuerteilt wurde. Bezeichnet man mit BISCHLER (**90**. I. 33) die Verb. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N-CH}{N-N}$ als Triazin (Phentriazin), so ist die obige Verb. als Phenyl-p-tolyldihydro-p-tolutriazin zu bezeichnen. Analoge Verbb. wurden mit Benzolazo-β-naphtylamin u. o-Amidoazotoluol, sowie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Önanthol, Furfurol erhalten. Diese Kondensationsprodd. sind von denen aus primären Aminen u. Aldehyden ganz verschieden, sie sind ausgesprochene Basen, die Chlorhydrate sind in A. l., durch viel W. werden sie gespalten. Ferner existieren Platindoppelsalze u. Jodmethylate, Reduktionsmittel sind ohne Einw.

I. *Verbindungen aus Benzolazo-β-naphtylamin. Phenyldihydro-β-naphtotriazin* aus Formaldehyd, $C_{17}H_{13}N_3 + {}^1/_2H_2O$, F. 164° (wasserfr. 184°), ll. in A., wl. in Bzl., Ä., unl. in Lg.; $C_{17}H_{13}N_3.HCl$, Nadeln, F. 254°; $(C_{17}H_{13}N_3)_2H_2PtCl_6$, mikrokrystallinische, gelbe Nadeln; *Methylphenyldihydro-β-naphtotriazin*, aus Acetaldehyd, $C_{18}H_{15}N_3$, anscheinend rhombische Tafeln, ll. in heifsem Alkohol, l. in heifsem Bzl., wenig löslich in Alkohol, unl. in Lg.; $C_{18}H_{15}N_3.HCl$, Tafeln, F. 252°; $(C_{18}H_{15}N_3)_2H_2PtCl_6$, gelbe Nädelchen; $C_{18}H_{15}N_3.JCH_3$, Tafeln aus A., F. 244°; $(C_{18}H_{15}N_3)_2[CH_3]_2PtCl_6$, gelbe Nädelchen, F. 260°; *Äthylphenyldihydro-β-naphtotriazin* aus Propionaldehyd, $C_{19}H_{17}N_3$, Nadeln aus Bzl. durch Lg., F. 219°, ll. in A. u. h. Bzl., wl. in Ä., unl. in Lg.; $C_{19}H_{17}N_3.HCl$, Nadeln, F. 258°, $(C_{19}H_{17}N_3)_2H_2PtCl_6$, gelbe Kryställchen; *Hexylphenyldihydro-β-naphtotriazin* aus Önanthol, $C_{23}H_{25}N_3$, Nadeln aus Bzl., F. 176,5°, l. in A. u. Bzl.; $C_{23}H_{25}N_3.HCl$, Nadeln, F. 226°; $(C_{23}H_{25}N_3)_2.H_2PtCl_6$, gelber Nd., F. 225°; *Furfurphenyldihydro-β-naphtotriazin*, $C_{21}H_{15}N_3O$, aus Furfurol, Nadeln aus h. Bzl. durch Lg., F. 241°; $C_{21}H_{25}N_3O.HCl$, Tafeln; $(C_{21}H_{25}N_3O)_2H_2PtCl_6$, hellgelber Nd.

II. *Verbindungen aus o-Amidoazotoluol. p-Tolyldihydrotolutriazin*, mit Formaldehyd, $C_{15}H_{15}N_3$, Prismen aus A., F. 178°, ll. in h. A., wl. in Ä.; $C_{15}H_{15}N_3.HCl$, Tafeln, F. 220°; $(C_{15}H_{15}N_3)_2H_2PtCl_6$, mikrokryst., gelber Nd., F. 216°; *Äthyl-p-tolyldihydrotolutriazin*, $C_{17}H_{19}N_3$, aus Propionaldehyd, Nadeln aus h. Bzl., F. 168°, Chlorhydrat, Nadeln, F. 96°; Platindoppelsalz, gelbe Nädelchen, F. 221°; *Hexyl-p-tolyldihydrotolutriazin*, aus Önanthol, $C_{21}H_{27}N_3$, Nadeln aus h. Bzl. durch Lg., F. 165°; $C_{21}H_{27}N_3.HCl$, Tafeln, F. 96°; $(C_{21}H_{27}N_3)_2H_2PtCl_6$, gelber kryst. Nd., F. 171°. (B. **24**. 1000—10. 27/4. [13/4.] Zürich. Chem. anal. Lab. d. Polyt.)

WAGNER.

P. S. Burns, *Zur Kenntnis des dimolekularen Cyanäthyls.* Folgende Unterss. wurden zur Erweiterung der Kenntnisse über die von E. v. MEYER (**88.** 1379. 1477; **89.** I. 471) studierten „dimolekularen Nitrile" ausgeführt u. erstrecken sich auf das *Dicyanäthyl (Imidopropylcyanäthyl),* $C_2H_5.C(NH).C_2H_4.CN$. Gewonnene Derivate: 1. *Benzoylimidopropylcyanäthyl,* $C_2H_5.C(NCO.C_6H_5).C_2H_4.CN$ (F. 198°, Nadeln, l. in k. A. u. Ä.), erhalten durch Lösen von *Benzoylchlorid* u. Dicyanäthyl (äquimolekulare Mengen) in absolutem Äther, Erwärmen, Behandeln des weißen Rückstandes (Äther verdunstet), mit W. u. Neutralisieren mit NH_3; wird aus der Lsg. in verd. Säuren durch Alkalien wieder abgeschieden; HCl-Salz (Nadeln). Dem Benzoylchlorid analog reagieren Acetyl- u. Propionylchlorid. 2. *α-Imidopropylbenzoylcyanäthyl,* $C_2H_5.C(NH).C(CN)(CO.C_6H_5).CH_3$ (schwach gelbes Öl, durch HCl sofort zerlegt unter Abscheidung von NH_4Cl), erhalten aus der Natriumverb. des Dicyanäthyls, $C_2H_5.C(NH)C(CN)Na.CH_3$, u. Benzoylchlorid. 3. Beim Schmelzen von Dicyanäthyl mit *Phtalsäureanhydrid* (äquimolekulare Mengen), entstehen Phtalimid u. Propionylcyanäthyl (α-Cyandiäthylketon), nach der Gleichung:

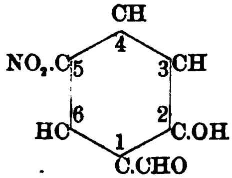
$$C_6H_4[CO]_2O + C_2H_5.C(NH).CH.(CH_3)CN = C_6H_4[CO]_2NH + C_2H_5.CO.CH(CH_3)CN.$$

4. *Salzsaures Hydroxylamin* wirkt auf Dicyanäthyl unter Ersatz des Imids durch Oxyimid, wobei Bild. von *Oximidopropylcyanäthyl* (F. 42°, Nadeln aus Ä.) u. Chlorammonium statthat:

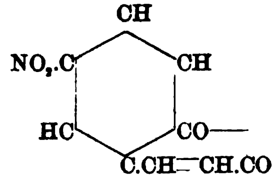
$$C_2H_5.C(NH).CH(CH_3)CN + H_3(OH)NCl = H_4NCl + C_2H_5C.(NOH).CH(CH_3)CN.$$

Derivate des Oxims: a. mit Chlorzink eine Doppelverb., $(C_6H_{10}N_2O)_2ZnCl_2$; b. mit Salzsäure: $C_6H_{10}N_2O.HCl$. (Jpr. [2.] **43.** 406—8. 2/4. Leipzig. Laboratorium von E. v. MEYER.) WACHTER.

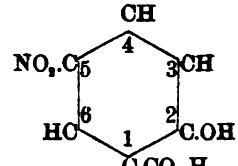
Carl Taege, *Über m-Nitrocumarin.* (Forts. v. S. 450). Der durch Erhitzen (Dampfbad) einer Lsg. von unsymmetrischem m-Nitrosalicylaldehyd (F. 125°) in Essigsäureanhydrid mit Natriumacetat erhaltene Körper (F. 112°) erwies sich als ein *Acetylnitrosalicylaldehyd,* $C_9H_7NO_5$. Auch aus dem benachbarten Nitrosalicylaldehyd (F. 107°) wurde bei derselben Behandlung kein Cumarin, sondern ebenfalls ein Acetylnitrosalicylaldehyd von derselben Krystallform, Farbe u. fast demselben F. (Diff. 1°) gewonnen. Beide Prodd. gehen bei höherer Temperatur wieder in die betreffenden Ausgangskörper (FF. 124°, resp. 107°) über. Werden die gleichen Reaktionsgemenge über der Gasflamme zum Kochen gebracht, so resultiert aus dem Aldehyd (F. 125°) ein Nitrocumarin, $C_9H_5(NO_2)O_2$ (F. 183°), welches mit dem aus Cumarin durch direktes Nitrieren erhaltenen identisch ist. Es ergeben sich hiernach folgende Formeln:



m-Nitrosalicylaldehyd
(unsymm.)
$CHO : OH : NO_2 = 1 : 2 : 5$
(F. 125°)



m-Nitrocumarin
(unsymm., F. 187°)

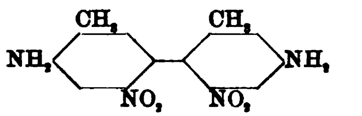


m-Nitrosalicylsäure
(unsymm., F. 228°)
$CO_2H : OH : NO_2 = 1 : 2 : 5.$

Der auf gleiche Weise aus m-Nitrosalicylaldehyd (F. 107°) entstehende Körper (F. 172°, weiß, krystall., l. in A., Ä., Chlf.), lieferte bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lsg. eine leicht sublimierende Nitrosalicylsäure u. war wohl eben-

falls ein Nitrocumarin. Letzteres konnte bei der Nitrierung des Cumarins nicht gefunden werden. (Ar. **229**. 81—83. 23/3. [30/12. 90.] Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Laboratorium.) WACHTER.

Ernst Täuber u. Richard Löwenherz, *Synthese von Carbazolderivaten.* TÄUBER hat (**91**. I. 74 u. 409) die Darst. von Diamidocarbazol u. von Carbazol aus Benzidin beschrieben, u. beschreiben Vff. nun homologe Carbazole aus homologen Benzidinen. Aus m-Dinitro-o-tolidin:



wurde m-Diamido-o-tolidin u. hieraus *Diamidodimethylcarbazol* erhalten, $C_{14}H_{15}N_3$, Nädelchen aus A., F. 271°, kl. in W., wl. in k. A., Bzl., Ä.; Diacetat, $C_{18}H_{19}N_3O_2$, Nädelchen aus sd. Eg., F. über 300°. Durch Elimination der Amidogruppen oder direkt aus o-Diamidoditolyl wird *Dimethylcarbazol* gewonnen, F. 219°. (B. **24**. 1033—36. 27/4. [9/4.] Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

O. Wallach, *Über die Terpene der Massoyrinde.* Vf. giebt eine berichtigende Entgegnung auf die Abhandlung von R. WOY (**91**. I. 221) über das Massoyen. Da die Existenz des von R. WOY aus dem Massoyrindenöl isolierten neuen Terpens (K. 172—173°, D^{18}. 0,8619, rechtsdrehend etc.) von den angegebenen Eigenschaften als unwahrscheinlich erschien, untersuchte Vf. die terpenhaltige Fraktion des Massoyrindenöles und fand, daſs letzteres enthält: 1. eine relativ groſse Menge Pinen; 2. Limonen u. vielleicht auch Dipenten. Ob neben diesen Bestandteilen noch ein neues Terpen vorhanden ist, läſst Vf. dahingestellt. Pinen läſst sich aus einem pinenhaltigen Gemenge nicht abdunsten, so daſs WOY's Präparat noch reichlich von diesem Terpen enthielt, wofür auch das D^{18}. 0,8581 spricht. Ein Gemenge von Pinen (K. 160°) mit Terpenen (K. ca. 175°) giebt leicht Fraktionen von scheinbar konstantem K. bei 170°, 171°, 172° etc., und kann man hierbei ein Gemenge nur bei Anwendung geeigneter Dephlegmatoren und Fraktionieren mit groſsem Zeitaufwand erkennen. — Daſs bei dem Bromieren in eiskalter essigsaurer Lösung eine Inversion des Massoyen in Dipenten eingetreten sei, ist nicht anzunehmen, da eine Inversion eines Terpens durch abgekühlten Eg. bis jetzt noch nicht beobachtet wurde. — Die zum Beweise, daſs in dem WOY'schen Nitrosochlorid keine Limonen- oder Dipentenverbindung vorlag, nötige, dem Carvoxim entsprechende Verb. hat WOY nicht dargestellt. Es ist daher nach Vf. das Massoyen so lange nicht als neues Terpen anzuführen, als noch nicht der strenge Nachweis gelungen ist, daſs es ein Terpen giebt vom K. 172°, D^{18}. 0,858, das ein Tetrabromid (F. 93°) u. ein Dihydrochlorid (F. 50°) liefert, und daſs diese Verb. im Massoyrindenöl vorkommt. (Ar. **229**. 116—20. 23/3. [22/1.].) WACHTER.

G. Oddo, *α- und β-Naphtylazoacetessigsäure.* V. MEYER (**78**. 100) u. ZÜBLIN (**78**. 677) bemerkten bei Unters. der Azobenzol- u. Azotoluolacetessigsäure, daſs dieselben die für die Derivate des Acetessigsäureäthers charakteristischen Spaltungen nicht erleiden. Mit der Unters. des Einflusses beschäftigt, welchen die Seitenketten auf die Stabilität des N-reichen Moleküles haben, versuchte Vf., ob durch Einführung des Naphtalinradikales statt des Benzols u. Toluols die Spaltung sich erhalten lasse.

Der Äthyläther der *α-Naphtylazoacetessigsäure* wird erhalten, indem man 1 Mol. *α*-Diazonaphtalinchlorid auf 1 Mol. Natriumacetessigester einwirken läſst. Die Rk. erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{10}H_7-N{=}N-Cl + CH_3-CO-NaCH-COO.C_2H_5 =$$
$$C_{10}H_7-N{=}N-CH{<}{}^{CO-CH_3}_{COO.C_2H_5} + NaCl.$$

Die Verb. bildet seidenglänzende, kanariengelbe Krystalle, welche bei 93—94° ohne Zers. schmelzen u. sich leicht in A., Ä. u. Bzl. l. Das Verhalten gegen Kali ist je nach Temperatur u. Konzentration desselben verschieden. Zum Teil l. sich die Verb. in der Wärme in demselben u. giebt beim Abkühlen reichlich gelbe Flocken von α-Naphtylazoketon, oder sie l. sich in konzentrierterer Kalilsg. vollständig, u. die Lsg. scheidet dann auf Zusatz von HCl hellgelbe Flocken ab, welche, wie es scheint, $C_{10}H_7-N{=}N-CH_2-COOH$ sind.

Das *α-Naphtylazoketon*, $C_{10}H_7-N{=}N-CH_2-CO-CH_3$, bildet sich aus dem Äthyläther der α-Naphtylazoacetessigsäure nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_7-N{=}N-CH{<}{}^{CO-CH_3}_{COO.C_2H_5} + 2KOH =$$
$$C_{10}H_7N-N{=}N-CH_2-CO-CH_3 + K_2CO_3 + C_2H_5.HO.$$

Es krystallisiert aus verd. A. mit W. in goldgelben, rechtwinkeligen Prismen, die bei 158—160° schm. u. sich leicht in A., weniger leicht in Ä., Bzl. u. Ligroin l.

Behandelt man die Mutterlaugen, aus welchen sich das α-Naphtylazoketon abgeschieden, mit HCl, so scheiden sich zuweilen voluminöse gelbe Flocken ab, welche sich auf Kalizusatz wieder lösen. Das Rohprod. schm. bei 135—140°. Indes ließen sich vorderhand die Bedingungen nicht feststellen, unter welchen bessere und zur Analyse hinreichende Ausbeuten erhalten werden konnten. Augenscheinlich kann es sich dabei nicht um die α-Naphtylazoacetessigsäure handeln, deren F. ca. 200° sein müßte, es scheint daher eine a-Naphtylazoessigsäure zu sein, welche sich nach folgender Gleichung bildet:

$$C_{10}H_7-N{=}N-CH{<}{}^{CO-CH_3}_{COO.C_2H_5} + 2KOH =$$
$$C_{10}H_7-N{=}N-CH_2-COOK + C_2H_5.HO + CH_3.COOK.$$

Es ist dem Vf. nicht gelungen, durch Einw. von KOH auf den Ä. die α-Naphtylazoacetessigsäure im freien Zustande zu gewinnen. Nimmt man statt KOH das Na_2CO_3, so bleibt der Ä. unverändert. Die Naphtylazoacetessigsäure verhält sich also wie die Acetessigsäure selbst u. ist in ihrem Ä. beständig, zers. sich aber, wenn man sie isolieren will. Die Seitenkette $C_{10}H_7-N{=}N-$ nimmt derselben die Beständigkeit, welche sie durch Einführung der Radikale $C_6H_5-N{=}N-$ u. $C_7H_7-N{=}N-$ erhält. In dieser Weise verhält es sich aber nur bei α-Stellung des Naphtalins, während es bei β-Stellung merkwürdiger Weise gelang, die unzers. *β-Naphtylazoacetessigsäure* zu erhalten.

Man läßt ganz wie früher das β-Diazonaphtalinchlorid auf den Kaliumacetessigester einwirken u. behandelt das Prod. auf dem Wasserbade mit KOH. Hierbei entsteht ein gelbflockiger Nd., welcher, aus A. umkrystallisiert, unregelmäßige gelbliche Blättchen bildet, die bei 206—208° unter Zers. schm. Es ist dies das Kalisalz $C_{10}H_{11}N_2O_3K + 3H_2O$, aus welchem die freie Säure durch verd. HCl in voluminösen gelblichen Flocken gefällt wird, die aus verd. A. umkrystallisiert, die entsprechende Zus. $C_{10}H_7-N{=}N-CH{<}{}^{CO-CH_3}_{COOH}$ ergaben. Die Säure schm. unter Zers. bei 198 bis 200° u. ist l. in A., Ä. u. Bzl. (Gz. **21**. 264—70. 15/3. [Nov. 1890.] Palermo. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

Felix B. Ahrens, *Zur Kenntnis des Sparteïns.* Durch Oxydation von Sparteïn entsteht *Oxysparteïn*, $C_{15}H_{24}N_2O$, Nadeln, F. 83—84°, ll. in W., A., Ä., Chlf., etwas hygroskopisch, $C_{15}H_{24}N_2O.2HCl$ + (?) H_2O, F. 48—50°, $(C_{15}H_{24}N_2O)_2H_2PtCl_6 + 4H_2O$, rubinrot, F. 209° unter Zers., $C_{15}H_{24}N_2O.H_2PtCl_6 + 2H_2O$, Nadeln, F. 221—223° unter Zers., $C_{15}H_{24}N_2O.HAuCl_4$, Blättchen oder Nadeln aus W. (B. **24**. 1095—97. 27/4. [11/4.] Breslau. Univ.-Lab.) WAGNER.

P. Schönlaub, *Notiz über Codeïn.* Beim Verreiben von Codeïn mit NH_4Br bemerkte Vf. NH_3-Entwickelung. Diese Rk. tritt weder mit Codeïnhydrochlorid, noch mit Morphinhydrochlorid ein. Von anderen NH_4-Salzen lieferte nur NH_4J diese Rk. mit gleicher Intensität, $NH_4.NO_3$ gab dieselbe auch, aber weit schwächer. NH_4-Valerianat entwickelte beim Verreiben mit Codeïn einen Amylnitritgeruch. Codeïn scheint demnach dissociierend auf NH_4Br zu wirken; neben NH_3 liefs sich in der That HBr nachweisen. (SchwW. **29.** 151. Genf.) HEFELMANN.

St. Waliszewsky, *Alkaloide der Baldrianwurzel.* Die Baldrianwurzel enthält zwei Körper alkaloidischer Natur, die mit Säuren krystall. Salze geben u. aus diesen durch Basen abgeschieden werden. TROMMSDORFF hat einem harzartigen Körper aus der Baldrianwurzel den Namen *Valerianin* gegeben.. Vf. schlägt vor, das in gröfserer Menge vorhandene Alkaloid, welches in Ä. l. ist, *Chatinin* zu nennen u. mit *Valerin* den in Ä. unl. Körper zu bezeichnen. Das Chatinin erhielt er aus 10 kg Wurzeln, welche er durch Dest. von der freien Baldriansäure befreite; dann wurde die Wurzel mit dest. W. erschöpft, die Farbstoffe durch Bleizucker entfernt, durch H_2S oder H_2SO_4 entbleit und nun die Fll. zum Sirup eingedampft, welcher mit 90 %igem A. extrahiert wurde. Nach dem Abdestillieren des A. aus der Lsg. wurde der Rückstand wieder in W. aufgenommen, filtriert, eingedampft, mit Na_2CO_3 versetzt u. mit Ä. ausgeschüttelt. Letzterer enthält das Chatinin, das gut krystallisierbare Salze (besonders Chloride) giebt. Da aber auch ein Ammoniumsalz in den Ä. mit übergeht, so mufs man das Chatininhydrochlorat durch 95 %igen A. von jenem trennen. Das Chatinin giebt alle Alkaloidrkk. (Un., ApZ. **6.** 186. 1/4.) PROSKAUER.

P. Bartolotti, *Myrthenöl.* Vf. erhielt durch Destillation von drei Zentnern grüner Blätter u. Zweige von Myrtus communis 840 g Öl von lebhaft smaragdgrüner Farbe u. reinem Myrthengeruche. Bei der Dest. ging die erste Portion vollständig neutral über, die letzte Portion hatte entschieden saure Rk. u. wurde zur Entsäuerung mit W. u. Bariumcarbonat erhitzt. Die Säure war nichts anderes als Essigsäure. Das neutrale Öl, nochmals destilliert, bildet eine bewegliche, farblose Fl. vom D_{27}. 0,881, welche auch bei —10° keine Ausscheidung eines festen Körpers giebt. $[\alpha]_D$ in dem 200 mm-Rohre = +55,4°.

Das durch Ba-Carbonat neutral gemachte Öl wurde ebenfalls destilliert u. in vier Fraktionen zerlegt, welche zwischen 152—160°, 160—162°, 162—165° u. 165—180° sd. Alle Fraktionen waren farblos, während aber die erste einen deutlichen Myrthengeruch hatte, rochen die weiteren nach Münze, u. dieser Geruch wurde um so hervorstechender, je höher die Temperatur war.

Im ganzen konnte Vf. im Myrthenöle zwei bestimmte Substanzen nachweisen, einen KW-stoff $C_{10}H_{16}$, welcher zu der zweiten Gruppe nach der Klassifikation von WALLACH, nämlich zu den eigentlichen Terpenen gehört, bei 154—155° siedet und dem Öle den charakteristischen Geruch verleiht, u. eine sauerstoffhaltige Verb., welche bei 175—176° sd. u. von welcher der pfeffermünzähnliche Geruch herrührt. Dieselbe hat die Formel $C_{10}H_{16}O$ u. ist daher mit Campher isomer. (Gz. **21.** 276 bis 283. 15/3. Pisa. med.-pharm. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

V. Oliveri, *Citronenöl.* Durch fraktionierte Destillation läfst sich das Citronenöl in drei Hauptteile zerlegen, von welchen der eine zwischen 170—170,5°, der zweite zwischen 176—178° u. der dritte zwischen 240—242° sd. Der zweite Anteil bildet ungefähr $^9/_{10}$ der ganzen M. Aufser diesen Terpenen enthält das Citronenöl noch andere, welche flüssige Bromverbb. bilden.

Die erste Portion, das *Limonen*, $C_{10}H_{16}$, bildet eine farblose, bewegliche Fl. von dem charakteristischen Geruche des Öles. D_0. 0,8867, $[\alpha]_D$ +64,82 bei 16°. Es verbindet sich direkt mit Brom u. mit HCl zu einem Tetrabromid u. Dichlorhydrat. Ersteres hat die Zus. $C_{10}H_{16}Br_4$ u. bildet eine krystallinische M., welche bei 31° schm.

Das Dichlorhydrat, $C_{10}H_{18}Cl_2$, bildet hexagonale Tafeln, welche farblos sind u. bei 50° schmelzen. Es zeigt dieselben Eigenschaften wie das Dichlorhydrat des Limonens von WALLACH.

Die zweite, bei 176—178° sd. Portion ist ebenfalls farblos. D_0. 0,8990, $[\alpha]_D$ + 76,75. Zus., Formel u. Molekulargewicht (nach Dampfdichte u. RAOULTscher Methode) sind dieselben wie oben. Mit Brom erhält man das Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, in rhomboedrischen Krystallen, welche bei 102—103° schm. Mit HCl entsteht das Dichlorhydrat, $C_{10}H_{18}Cl_2$, in Schüppchen, die bei 50° schm.

Die dritte, bei 240—242° sd. Portion enthält das Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$. Dasselbe ist in frisch bereitetem Citronenöle nur in geringer Menge enthalten, in älterem Öle in gröfserer Menge, die direkt proportional der seit der Darst. verflossenen Zeit ist. Es ist ein dickes, klebriges Öl, schwach gelb gefärbt, optisch aktiv, D_0. 0,9847. Das Tetrabromid dieses Terpens, $C_{15}H_{24}Br_4$, ist eine farblose Fl., welche selbst in starker Kälte nicht mehr krystallisiert. Auch das Dichlorhydrat, $C_{15}H_{26}Cl_2$, ist nicht krystallisierbar.

Das Citronenöl wird im Handel mit Terpentinöl oder Harzöl verfälscht. Ersteres besteht, wie gezeigt, fast nur aus dem bei 176—178° sd. Limonen u. aus kleinen Mengen des bei 170° sd. Terpens u. des bei 240—242° sd. Sesquiterpens. Das Terpentinöl besteht aus Pinen oder zwischen 155—168° sd. Terebentenen. Das geeignetste Mittel, um die Verfälschung von Citronenöl durch Terpentinöl zu erkennen, bildet das Polarisationsinstrument. Die Polarisation des Citronenöles ist zwar nicht ganz konstant u. nimmt mit dem Alter etwas ab (es wurde zwischen +117 u. 123,6° beobachtet), beträgt aber im Mittel bei Anwendung eines 20 cm langen Rohres und bei 16—19° für reines Öl +120°. Für französisches Terpentinöl beträgt die Ablenkung unter denselben Umständen —55°. Nimmt man diese Zahlen als konstant an, so ergiebt sich, dafs jedes Volumprozent Terpentinöl in dem Citronenöle sich durch eine Erniedrigung von dessen Polarisation in 20 ccm langen Röhren um 1,75° ausdrückt, z. B.:

Reines Citronenöl	120,00°	Mit 10%	Terpentinöl	102,50°
Mit 1% Terpentinöl	118,25°	„ 15%	„	93,75°
„ 5% „	111,25°	„ 20%	„	85,00°.

In dem nicht häufigen Falle einer Verfälschung mit russischem, englischem oder amerikanischem Terpentinöle tritt ebenfalls eine Verminderung des Ablenkungswinkels ein, freilich in geringerem Grade, aber doch hinreichend, um die Verfälschung zu entdecken. Das russische Öl, welches von Pinus silvestris abstammt, besteht fast ausschliefslich aus Silvestren u. ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +11,78$. Das englische u. amerikanische Öl, welche aus Pinus australis gewonnen werden u. aus Australen bestehen, haben das $[\alpha]_D = +13,16°$. Ein Zusatz dieser Substanz im Betrage von 10% würde den Ablenkungswinkel des Citronenöles in einer 20 cm-Röhre auf ca. 110° oder 110,17° erniedrigen und nicht auf 102,5°, wie bei französischem Terpentinöle. (Staz. **20**. 130—44. Februar.) SACHSSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. Elion, *Fabrikation reiner Hefe.* Vf. beschreibt Apparate, welche bei jeder Gärung ungefähr 10 kg absolut reiner Hefe liefern können, und welche sich in der Praxis bereits sehr gut bewährt haben. (BPar. [3.] **5**. 451—54. 15/4.) SACHSSE.

J. Effront, *Einflufs der Flufssäure u. der Fluoride auf die Aktivität der Hefe.* Nach früheren Mitteilungen des Vfs. (**91**. I. 33. 670) übt die Flufssäure auf die Buttersäure- u. Milchsäurefermente, sowie auf Diastase einen günstigen Einflufs aus.

Die gegenwärtige Mitteilung betrifft die Einw. der Flufssäure auf die Hefe. Die Verss. zeigten, dafs der Einflufs derselben hier ungünstig ist, indem die Gärfähigkeit der Hefe vermindert u. bei Zusatz von 5,5 mg HF auf 100 ccm Fl. ganz unterdrückt wird. Ganz anders wirkt Fluorkalium auf Hefe, deren Aktivität dadurch gesteigert wird. Das Maximum der Wirk. wurde bei 5,5 mg KF auf 100 ccm nach dreitägiger Gärung erreicht. Vf. fand in der Probe, welche diesen Zusatz erhalten hatte, 2,1 Zucker, während die Kontrollproben noch 3,8 enthielten. Überschreitet man diese Grenze, so fängt auch hier eine Schwächung der Hefe an.

Man kann nun die Frage aufwerfen, ob die günstige Wirkung des Fluorkaliums nicht mehr auf das Kalium als auf das Fluor zu schieben sei. Zur Lsg. derselben wiederholte Vf. die Verss., indem er sich einer Lsg. von Zucker in gewöhnlichem W. bediente. Dieselbe Menge HF, welche in einer Zuckerlsg. in destilliertem W. die Gärung vollständig hemmt (5,5 mg), läfst den Gang derselben gänzlich unverändert, wenn der Zucker in gewöhnlichem W. gelöst ist. In destilliertem W. ist 0,5 mg HF bereits der Hefe schädlich, während in gewöhnlichem W. 2—3 mg deutlich die Wirk. erhöhen. Die Wirkung von Fluorkalium ist ungefähr dieselbe in destilliertem W. und in gewöhnlichem W., aber ein Überschufs dieses Salzes ruft in der Gärung in gewöhnlichem W. weniger Störung hervor, als in destilliertem W. Dieser Unterschied in der Wirk. von HF je nach der Beschaffenheit des W. beweist, dafs die günstige Wirkung des Fluorkaliums auf das Fluor und nicht auf das Metall zu schieben ist. Die Wirkung des KF in dest. W. ist beinahe dieselbe wie die der HF in gewöhnlichem W., und dies läfst sich nur durch die Bildung von Fluorcalcium erklären, welches sich in der zuckerhaltigen Fl. l.

Wenn die schädliche Wirkung gröfserer Mengen von HF oder KF auf der Zers. der in der Hefe enthaltenen Salze beruht, so mufste dieselbe wegfallen, wenn die Hefe Nährstoffe im Überflufs hätte. In diesem Falle könnte man verhältnismäfsig grofse Mengen der Fluoride ohne Schaden für die Gärung anwenden. Zur Aufklärung dieses Punktes wandte Vf. eine Lösung von Maltosesirup des Handels an, welcher an Phosphorsäure, Salzen und Eiweifssubstanzen sehr reich war. Während nun 10 mg KF deutlich die Gärung einer reinen Zuckerlsg. vermindern, kann man in Gegenwart überschüssiger Nährstoffe bis zu 50 mg mit ausgezeichnetem Resultate gehen, u. dasselbe gilt auch für Flufssäure. Da nun die industriellen Gärungsflüssigkeiten immer reichlich Hefenährstoffe enthalten, so läfst sich hoffen, dafs die Anwendung von Flufssäure u. Fluoriden für die Alkoholerzeugung sehr vorteilhaft sein wird. (BPar. [3.] **5**. 476—80. 5/4.) SACHSSE.

Linossier, *Über den Einflufs der schwefligen Säure auf einige niedere Pilze, besonders auf die alkoholischen Hefen.* Vf. kam es darauf an, festzustellen, welches die geringste Menge SO_2 sei, welche die Pilze zu schädigen vermag. Im ganzen wurden 11 Hefe- und Pilzsorten (darunter Bierunterhefe, Traubenhefe, eine auf Korinthen gefundene Hefe, Mykohefe von DUCLAUX, Asperg. niger, ein parasitischer Pilz, Muguetpilz) untersucht. Eine Lsg., welche $^1/_5$ ihres Volums an SO_2 enthält, tötete alle 11 Pilzarten innerhalb $^1/_4$ Stde., mit Ausnahme des Muguetpilzes, welcher 500 ccm SO_2 im Liter bedarf. Bei 6-std. Einw. war eine Lsg., die im Liter 100 ccm SO_2 enthielt, tödlich, und bei 24 Std. langer Einw. waren nur noch 40 ccm SO_2 im Liter nötig, um alle Pilze, ausgenommen den einen Mycoderma vini (a), der 100 ccm bedarf, zu vernichten. Bei einer mehrtägigen Einw. genügen schon 20 ccm SO_2 im Liter zur Hervorbringung derselben Wirk.; eine Ausnahme macht wiederum derselbe Pilz, Mycoderma vini (a), welcher dabei 40 ccm SO_2 nötig hat. SO_2 besitzt also sehr energische antiseptische Eigenschaften. In Gewichtsteilen ausgedrückt tötete:

1,35 g SO_2 im Liter (1 : 750) bei $^1/_4$ std. Einw.
0,27 „ „ „ „ (1 : 3700) „ 1 „ „

0,108 g SO_2 im Liter (1 : 9000) bei 24 std. Einw.
0,054 „ „ „ „ (1 : 18000) bei mehrtägiger Einw.

Vf. stellte ferner fest, wieviel SO_2 einer Würze zuzusetzen sei, um eine Vermehrung der darin ausgesäeten Hefe zu hindern, und fand, daſs 25 ccm SO_2 (gasförmig) im Liter die Vermehrung einer Trauben- u. Erdbeerhefe im Trauben- u. Erdbeermost verhinderten. Will man jedoch in einer in voller Gärung befindlichen Würze die Weitergärung unterbrechen, so genügen für den Traubenmost die angeführten Mengen, für den Erdbeermost jedoch zweimal soviel SO_2. Von Einfluſs bei der Gärungshemmung ist ferner die Temperatur u. die Ggw. von H_2SO_4, wovon schon ganz geringe Mengen die Wirkung von SO_2 ganz erheblich unterstützten, obwohl die H_2SO_4 in der angewandten Quantität ohne Einfluſs blieb. (AIP; WBr. 8. 445—46. 10/4.) Prosk.

A. d'Arsonval, *Anwendung flüssiger Kohlensäure zur raschen Filtration und Sterilisation organischer Flüssigkeiten.* Das Filtrieren von Fll., welche albuminöse u. kolloidale Substanzen enthalten, geht durch Porzellan nach dem Pasteur-Chamberland'schen Verfahren zu langsam, u. auſserdem hält die Kerze einen groſsen Teil der Kolloide zurück, welche unter dem gewöhnlich angewandten schwachen Drucke von 5—6 Atmosphären nicht filtrieren können. Die Methode, welche Vf. vorschlägt, sterilisiert in zweierlei Weise, einmal durch Filtration durch Porzellan, dann durch die spezielle, bakterientötende Eigenschaft des angewandten Gases, der flüssigen CO_2. Eine schmiedeeiserne Flasche *B* (vgl. Fig. 76) auf dem Gestelle *S* enthält ungefähr 500 g flüssige Kohlensäure. An der Flasche ist ein Hahn mit Ansatz, an welchem sich das Rohr *K K* befindet, welches den Apparat zum Filtrieren und Sterilisieren bildet. Dieses Rohr aus Kupfer oder Stahl ist ohne Naht u. kann einem Drucke bis zu 200 Atmosphären widerstehen, es faſst ungefähr 300 ccm. Das Rohr ist oben durch einen abnehmbaren Stopfen geschlossen, welcher zur Einführung der zu filtrierenden Fl. dient. Der untere Stopfen *K'* ist ebenfalls abnehmbar, u. an ihm ist die Porzellankerze *F* in sehr einfacher Weise angebracht, wie Fig. 77 zeigt. Die Kerze *F* ist cylindrisch u. sitzt in einer kleinen Röhre, die einen Teil des Stopfens *K'* bildet. Man zieht ein Stück Kautschukschlauch, *C*, sowohl über den Ring als über die Kerze, das nur um so mehr angedrückt wird u. um so besser schlieſst, je stärker der Druck ist. Das Gefäſs *E* nimmt die durch die Röhre des Stopfens *K'* abtropfende Fl. auf. Die Kohlensäure wirkt bei so hohen Drucken auſserordentlich stark antiseptisch, indes ist die Widerstandsfähigkeit der Mikroben je nach ihrer Natur sehr verschieden. Verlängert man aber den Druck u. unterstützt ihn durch eine Temperatur von 40°, welche die Eiweiſssubstanzen noch nicht koaguliert, so giebt es kein Lebewesen, welches widerstehen könnte.

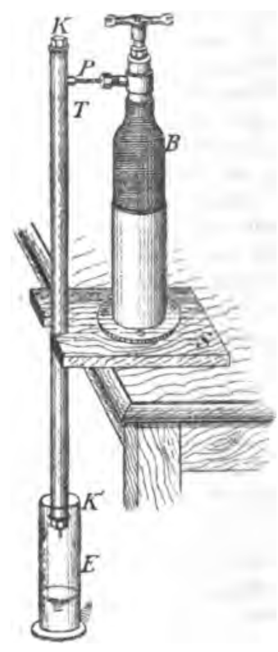


Fig. 76.

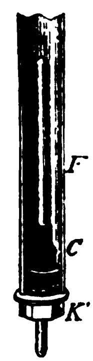


Fig. 77.

Der Gehalt der filtrierten Fl. an kolloidalen Substanzen steht in Beziehung zu

dem auf die Fl. ausgeübten Druck. Bei einem Gemenge von Pepton u. Eiereiweiſs kann man z. B. den Druck so regulieren, daſs zuerst fast nur Pepton durchgeht, bei 50—60 Atmosphären geht aber schlieſslich alles durch bis auf die geformten Körper. Fll., welche ein Gemenge verschiedener Fermente enthalten, wie Pankreassaft, lassen sich durch Druckveränderungen in Filtrate von sehr verschiedener Wirk. zerlegen, so daſs man das Filterverfahren zur Analyse physiologischer Fll. anwenden kann. (Cr. **112.** 667—69.) SACHSSE.

A. Lewandowski, *Über Indol- und Phenolbildung durch Bakterien.* Verf. hat 31 Bakterien in Reinkultur auf Fleischbrühe gezüchtet u. auf ihre Fähigkeit, Indol u. Phenol zu bilden, untersucht. Phenol wurde in dem aus der mit HCl stark versetzten Kulturfl. erhaltenen Destillate mittels Brom nachgewiesen. (Zahlen, ob der erhaltene Nd. wirklich Tribromphenol sei) fehlen; auf Indol wurde durch die Rotfärbung beim Zusatz von H_2SO_4 u. $NaNO_2$ geprüft. Nur Indol bildete der Cholerabacillus, METSCHNIKOFF's, FINKLER's, DENEKE's, EMMERICH's u. BRIEGER's Bacillus. Indol und Phenol erzeugten die Bacillen der Schweineseuche, Hühnercholera, Kaninchenseptieämie, Wild- u. Frettchenseuche, Rotz, der Kartoffelbacillus, Proteus u. der HUEPPE'sche Milchsäurebacillus. Alle übrigen, darunter Typhus u. Milzbrandkulturen, enthielten weder Phenol noch Indol. Der dem Bac. der Schweineseuche morphologisch so nahe stehende Bac. der Schweinepest erzeugte weder Indol, noch Phenol. (DMW. 1890. Nr. 51; Cm. **29.** 290—91. 18/4.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Max Gröger, *Zur Wasserreinigung.* Das vom Vf. empfohlene Verfahren zur Berechnung der für die Fällung der Härtebildner erforderlichen Reagenzienmengen gründet sich auf die Fällung mit einem Überschusse u. Bestimmung des intakt gebliebenen Restes der Fällungsmittel u. macht eine genaue Analyse des zu erweichenden W. entbehrlich. — *Ausführung.* Man l. ca. 3 g wasserfreies Na_2CO_3 u. 3 g NaOH zu 1 l. 25 ccm dieser Lsg. werden mit Zehntelnormal-HCl titriert. $^2/_3$ der zur Neutralisation verbrauchten Anzahl ccm Zehntelnormalsäure seien bezeichnet mit a. — Hierauf bringt man in ein Fläschchen 100 ccm CO_2-freies dest. W., 25 ccm neutrale, mäſsig starke $CaCl_2$-Lsg. u. 25 ccm des Fällungsmittels. Nach 12 Stunden filtriert man vom $CaCO_3$ ab u. titriert 100 ccm Filtrat wieder mit Zehntelnormal-HCl. Es seien verbraucht b ccm Zehntelnormal-HCl. Nun füllt man zwei trockene Fläschchen mit je 100 ccm des zu reinigenden W., giebt in das eine noch 25 ccm des Fällungsmittels, in das andere 25 ccm $CaCl_2$-Lsg. u. 25 ccm des Fällungsmittels, verschlieſst beide Kölbchen u. läſst 12 Stdn. stehen. Man filtriert unter Luftabschluſs u. titriert je 100 ccm beider Filtrate mit Zehntelnormal-HCl. Es seien verbraucht c, resp. d ccm Zehntelnormal-HCl. — *Berechnung.* Die Gesamtalkalimenge, welche durch 100 ccm des W. verschwunden ist, entspricht 1,5 (a—c) ccm Zehntelnormal-HCl, davon wird eine 1,5 (b—d) ccm Zehntelnormal-HCl entsprechende Menge als freies Alkali verbraucht, d. h. es sind für 1 l W. 1,5 (a—c) 53 mg Na_2CO_3 anzuwenden u. ein Teil davon durch 1,5 (b—d) 28 mg CaO in freies Alkali überzuführen. Man verbraucht somit zur Reinigung von 1 l W. 79,5 (a—c) mg Na_2CO_3 u. 42 (b—d) mg CaO. — a u. b kann man ein für allemal bestimmen, so daſs jedesmal nur c u. d zu ermitteln sind. Als Indikator dient Methylorange. Sehr harte Wässer sind doppelt verd. mit 25 ccm des Fällungsmittels zu versetzen. — Die Fällung kann auch nach dem Verfahren von BÉRENGER u. STINGEL mit den klaren Lsgg. der Reagenzien ausgeführt werden. — Wässer, für welche (a—c) = (b—d) gefunden wird, sind solche, welche nach diesem Verfahren nur mit NaOH behandelt werden. Diejenigen, für welche (a—c)>(b—d) ist, werden mit NaOH u. Na_2CO_3, u. jene, für

welche (a—c)<(b—d) ist, mit NaOH u. CaO gefällt. Zu diesem Zwecke braucht man nur die auf obigem Wege ermittelten CaO- u. Na_2CO_3-Mengen mit dem 20-fachen Gewichte W. zu vermischen u. die nach dem Absetzen des Nd. von $CaCO_3$ bleibende klare Lsg. dem zu reinigenden W. zuzusetzen. — Resultate etwas zu niedrig, jedoch hinreichend genau für praktische Weichmachungszwecke. (ZAng. 1891. 220—22. Brünn. Deutsche Staatsgewerbeschule.) HEFELMANN.

H. Nordtmeyer, *Über Wasserfiltration durch Filter aus gebrannter Infusorienerde.* Ein von dem Besitzer der Kieselguhrgruben in der Lüneburger Heide, Herrn BERKEFELD (Celle), nach des Vfs. Angaben hergestelltes, gebranntes Kieselguhrfilter, dessen Form der CHAMBERLAND'schen Kerze ähnlich war, wurde vom Vf. auf seine Fähigkeit, suspendierte Stoffe und vornehmlich Bakterien zurückzuhalten, geprüft. Der Kieselguhrcylinder ist in ein Kopfstück eingekittet, welches oben ein Viereck trägt. Auf diesem liegt ein Gummiring, welcher sich eng um den cylindrischen, mit Gewinde versehenen Ansatz des Viereckes legt. Eine Mutter dichtet beim schwachen Anziehen den Kieselguhrcylinder gegen den Deckel ab; der Druck des W. an der Leitung verstärkt ihre Wirkung. Das zu filtrierende W. dringt durch ein Ansatzrohr oben in den den Cylinder umgebenden Metallmantel ein, passiert dann den Cylinder u. fliefst oben durch ein zweites Rohr aus. Hat sich der Cylinder mit einer die Filtration verhindernden Schlammschicht umgeben, so werden durch eine Kurbel Bürsten, welche sich an den Cylinder anlehnen, in Drehung vers. u. der Schlamm vom Filterkörper entfernt. Hierbei kann man den Aufsenraum des letzteren, bez. den Innenraum des Metallmantels mit unfiltriertem Wasser durchspülen. Als Vorzüge dieses Filters fand Vf.: 1. dafs dasselbe ein zuverlässig keimfreies Filtrat für längere Zeit lieferte. 2. Es ist durch $^3/_4$stünd. Kochen in W. sicher zu sterilisieren. 3. Die im Filtrate später auftretenden Keime rühren von durchwachsenden Saprophyten her u. lassen sich durch kräftiges Spülen auf ein Minimum reduzieren. 4. Das Filter liefert eine Filtratmenge von durchschnittlich 2 l pro Minute, eine quantitative Leistung, welche die der anderen keimfrei filtrierenden Hausfilter bei weitem übertrifft. 5. Das Filter ist durch mechanische Reinigung (Bürsten) stets wieder auf die durchschnittliche Leistung zu bringen, so dafs es selbst für sehr trübes W. dauernd brauchbar ist. (ZH. **10**. 145—54. Breslau. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

H. Bitter, *Die Filtration bakterientrüber u. eiweifshaltiger Flüssigkeiten durch Kieselguhrfilter.* Das von NORDTMEYER (s. vor. Referat) konstruierte Kieselguhrfilter, mit metallenen Kopfstücken, ähnlich den CHAMBERLAND-Kerzen, versehen, wurde vom Vf. zu oben bezeichneten Verss. verwandt. Filtration von Kulturen in flüssigen Nährsubstraten behufs Isolierung von Stoffwechselprodd. der Bakterien läfst sich mittels derselben in kürzester Zeit ohne Mühe in jeder Quantität bewirken. Von ganz besonderem Vorteil sind die Kieselguhrfilter ferner für die Gewinnung steriler eiweifshaltiger Nährsubstrate, wie Blutserum, Milch, welche sich bis dahin eigentlich nur auf dem umständlichen Wege der häufig wiederholten Erhitzung auf Temperaturen von 55—60° zuverlässig keimfrei gewinnen liefsen. Mittels einer Kieselguhrkerze gröfserer Art lassen sich in einer Stunde mindestens 1000 ccm zuverlässig keimfreies vorzügliches Blutserum gewinnen. (ZH. **10**. 155—62. März. Breslau. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

George E. Davis, *Die Behandlung der Abwässer.* Der Vf. giebt eine Beschreibung und Kritik der bisher vorgeschlagenen Methoden zur Reinigung der Abwässer und knüpft daran die Darlegung eines eigenen Verfahrens. Danach wird das W. mit Kalk versetzt, u. zwar in zwei Portionen, von denen die erste die CO_2 neutralisiert und einen Nd. von $CaCO_3$, der mit suspendierten Substanzen vermischt ist, hervorbringt, während durch die zweite das W. alkalisch gemacht wird. Die Wirkung der beiden Kalkzusätze auf die Zus. des W. geht aus folgenden Zahlen hervor:

L. Substanz in 100 000 Tln. Abwässern	Rohe Abwässer	Nach dem ersten Kalkzusatze	Nach dem zweiten Kalkzusatze
L. feste Substanz . .	125,7	135,0	277,8
Verlust beim Glühen .	56,4	27,2	25,7
Gesamthärte	27,1	54,0	258,0
Chlor	13,9	18,7	17,2
Alkalität (H_2SO_4 verbraucht)	31,3	31,4	220,0
Freier NH_3	2,8	2,4	2,5
Albuminoidammoniak .	0,4	0,26	0,14
Absorbierter Sauerstoff	18,0	11,7	4,2

Das W. hat nach dem zweiten Kalkzusatze unangenehmen Geruch und stark alkal. Rk., durch welche die weitere Fäulnis sehr befördert würde. Um es gleichzeitig zu neutralisieren u. zu durchlüften, wird ein Strom warmer, mit CO_2 gemischter Luft über dasselbe geleitet. Dieser Strom nimmt das NH_3 auf, welches sich aus dem W. entwickelt, u. giebt es an H_2SO_4 ab, welche sich in einem Gaswaschapparate befindet. Die CO_2 wird in Kalköfen erzeugt, welche zum Brennen des erforderlichen Kalkes dienen und aufserdem in Cementöfen, in denen der Absatz der Abwässer zu Cement getrennt wird; denn der kalkhaltige Absatz der organischen Substanzen soll nicht als Dünger Verwendung finden, wie von anderen vorgeschlagen wird, sondern als Rohmaterial zur Cementdarstellung, wozu er sich sehr gut eignet, weil der im W. suspendierte Thon zusammen mit dem zugefügten Kalk die für guten Cement geeignete Mischung darstellt. Die Verbrennungsgase der Cementöfen sollen den feuchten, zu Ziegeln geformten Absatz trocknen, den entwickelten NH_3 durch Gaswäscher transportieren u. das mit Kalk versetzte W. carbonisieren u. lüften. Der Verkauf des Cementes und des Ammonsulfates soll nicht nur die Kosten decken, sondern Gewinn abwerfen. (JSI. **10.** 221—27. Manchester. Section. [7/3.*].) Bodl.

J. König, *Zur Klärung der Wasserreinigungsfrage.* 1. *Die Wirkung des Kalkes bei der Fällung der Schmutzwässer* anlangend, so wird man aus Laboratoriumsversuchen nicht auf die Vorgänge in praxi schliefsen dürfen. Die Wirkung des CaO allein oder mit Zusatz sonstiger Fällungsmittel wird sich nach der Art des betr. Schmutzwassers richten, da der Zweck dieses Zusatzes ist: 1. Ndd. zu erzeugen, welche klärend wirken, u. 2. gleichzeitig auch zu desinfizieren. Ndd. werden hervorgerufen werden können, wenn hinreichend genug Bestandteile im W. vorhanden sind, welche wie CO_2, P_2O_5, Fettsäuren mit dem CaO unl. Verbb. eingehen. Sind solche Stoffe nicht oder in ungenügender Menge vorhanden, so müssen zur Erhöhung des mineralischen Nd. neben Kalk noch Thonerde-, Eisensulfat oder andere Metallsalze zugesetzt werden. Hierbei läfst sich ein Überschufs von CaO nie vermeiden, da sich bei letzterem auch eine bessere Klärung vollzieht. Dieser Überschufs hat aber auch den Nachteil, dafs solcherweise geklärtes W. mehr organische Stoffe enthält, als das blofs mechanisch, ohne Zusatz von Chemikalien gereinigte oder filtrierte Schmutzw., da CaO-W. eine lösende Wirk. org. Stoffen gegenüber ausübt. Hierbei spielt auch die Temperatur des W. eine gewisse Rolle. Wenn auch der Kalküberschufs eine desinfizierende Wirkung ausübt, so giebt derselbe zu erneuten Schlammbildungen in den Gewässern Veranlassung. Andererseits hält die Bakterienfreiheit des W. nur so lange an, als freier Kalk vorhanden ist, was meistens nur auf ganz kleine Strecken der Fall ist. Die Anwendung überschüssigen Kalkes ist nur da am Platze, wo es darauf ankommt, die Fäulnis auf ganz kurze Strecken hintanzuhalten. 2. *Die Lüftung oder Zuführung von Sauerstoff* hat den Zweck: 1. manche übelriechende Fäulnisprodd. zu entfernen, bezw. oxydieren; 2. das W. mit Sauerstoff zu sättigen. Durch O-Anreicherung des Abwassers geht sowohl die Selbstreinigung des Flufswassers, als

auch die Oxydation bei der Bodenfiltration schneller von statten. Die Lüftung eines fauligen Abwassers ist dort angeraten, wo eine Bodenberieselung unmöglich u. andere Hilfsmittel ebenfalls versagen; das W. muſs dabei womöglich im Sprühregen der Luft ausgesetzt werden. „Wo lebhafte Bewegung u. reichliche O-Zufuhr ist, da ist niemals Fäulnis." Zur Lüftung kann man auch Schornsteinluft benutzen, welche gleichzeitig konservierend u. desinfizierend wirkt. Aus dem Ansetzen von Beggiatoa alba oder Leptomitus bei einer Lüftungsvorrichtung kann nicht auf eine nachteilige Wirkung der Lüftung geschlossen werden, da dies ein Zeichen eher einer günstigen als ungünstigen Wirkung ist. Beggiatoa gedeiht besonders in mit eiweiſsartigen Stoffen verunreinigten Gewässern vorwiegend an solchen Stellen, wo das W. rasch flieſst; sie verarbeitet den durch die Fäulnisbakterien gebildeten H_2S, ist mithin auch nicht die Ursache der H_2S-Entstehung. Als eine Aufgabe der Bakteriologie sieht Vf. die an, diejenigen Bakterien aufzusuchen und rein zu züchten, welche die Zers. stickstoffhaltiger organ. Stoffe in den Abwässern am schnellsten bewirken, um anstatt durch Vernichtung gerade durch Impfung mit solchen Reinkulturen eine schnelle Reinigung derartiger Wässer zu erzielen. Man würde vielleicht auf solche Weise der ungenügenden selbstreinigenden Kraft der kleinen Bäche und Flüsse zu Hilfe kommen u. künstlich beseitigen können, was in den groſsen Wasserläufen die Natur langsam besorgt. (Und wie sollen die pathogenen Bakterien beseitigt werden, auf die es ja allein bei der Desinfektion ankommt? Der Ref.). Auf einem derartigen Reinigungsprinzipe beruhen die Verfahren von ALEX. MÜLLER u. WALTHER EAST. 3) Schlieſslich wendet sich Vf. gegen einige Punkte des KRAUT'schen Gutachtens im Prozeſs der Stadt Herford gegen die Stärkefabrik in Salzuflen (ChZ. **14**. 1601. 1633.) (ChZ. **15**. 541—43. 18/4. Münster i. W.) PROSKAUER.

Giuseppe Sartori, *Chemie des Schafkäses.* Vf. untersuchte zunächst mehrere Proben Schafmilch, deren Mittel, die Analysen jedes Jahres zusammengefaſst, das folgende war:

	Spez. Gew.	Wasser	Fett	Eiweiſs	Asche	Milchzucker
1887	1,0377	78,70	8,94	6,34	1,00	5,02
1890	1,039	77,56	10,23	6,26	0,98	—

Die Schwierigkeit der Entrahmung der Schafmilch nach der alten Methode und der eigentümliche, wenig einladende Geschmack der Schafbutter sind die Hauptgründe gegen die Verbutterung der Schafmilch in der an dem Tiber belegenen Landschaft Agro Romano. Trotzdem stellte BESANA aus der Ricotta, einem Erzeugnis der Schafmilch, Butter her, welche sich weder durch ihr Aussehen, noch durch die Struktur von der Kuhbutter unterschied u. auch nicht den widerwärtigen Geschmack besaſs. Auch bei der Fabrikation des Schafkäses gelang es BESANA, ein besseres Prod. zu erzielen, welches dem Parmesankäse sehr ähnlich ist. Ein anderes aus der Schafmilch gewonnene Erzeugnis ist die Ricotta, welches sich von dem aus der Kuhmilch bereiteten Prod. desselben Namens besonders durch das Verhältnis ihrer wesentlichen Bestandteile unterscheidet. Bei der aus Schafmilch bereiteten Ricotta herrscht das Fett, bei der aus Kuhmilch bereiteten das Eiweiſs vor. Die Schafmilch enthält viermal soviel Albumin als die Kuhmilch. Bei dem Prozesse der Verkäsung geht viel Fett bei dem Gerinnen der Käsemasse verloren, dagegen findet sich eine erhebliche Menge des Albumins in derselben. (Milchzeitung. **19**. 1001—4; BIED. **20**. 194—96. März.) SACHSSE.

W. Fleischmann, *Die Theorie zur Entrahmung der Milch durch Zentrifugalkraft.* Vf. teilt eine Reihe von Betrachtungen mit rein theoretischer Natur, die nach seiner Ansicht der Praxis unmittelbar, allerdings vielleicht gar keinen oder doch nur einen geringen Nutzen gewähren. Hervorgerufen wurde die Arbeit durch das Bedürfnis, einige Fragen aus der Theorie der Entrahmung der Milch durch Zentrifugal-

kraft in streng wissenschaftlichem Sinne zu lösen. Da die Fachlitteratur wenig Aufschluſs bot u. entweder in Schriften über theoretische oder angewandte Arbeiten ausfindig zu machen waren, welche sich mit der exakten mathematischen Ableitung der inneren Spannung in rotierenden Massen auf grund der Elastizitätstheorie beschäftigten, muſste Vf. die Lsg. seiner Aufgabe selbständig versuchen. (LVSt. **39.** 31—75. 18/4.) SACHSSE.

L. Jammes, *Künstliche gebrannte Kaffeebohnen.* Nachdem in Deutschland der Handel mit Kunstkaffeebohnen durch das Vorgehen der Behörden eingedämmt worden ist, tritt nunmehr in Frankreich dieser Schwindel auf. Die Bohnen werden mit 2,50 Fr. pro kg verkauft; sie sind auf der Presse bei ihrer Darst. nicht gleichmäſsig ausgefallen, resp. beim Trocknen teilweise deformiert, 11—12 mm lang, 7—8 mm breit und 3—4 mm dick. Der Spalt auf der flachen Seite beginnt nicht wie beim echten Kaffee an den Enden, sondern erst etwa 1 mm davon, auch ist er nur sehr seicht und zeigt natürlich keine Auskleidung mit der glänzenden Samenhaut. Der Kunstkaffee ist härter als der echte, seine Oberfläche gut gefärbt, dagegen sind die tieferen Schichten blaſs und matt, er ist gröſser, als die Naturbohnen. Seine Zus. ist folgende: Wasserextrakt 22,5 %, Alkoholextrakt 9,2 %, Ätherextrakt 1,7 %, Asche 2 %, während echte Bohnen abgeben an W. 37 %, an A. 26 %, an Ä. 15 % und 5 % Asche enthalten. Das wss. Extrakt enthielt Stärke und Gerbsäure; die mikr. Unters. lieſs pulverisierte Eicheln und Getreidemehl erkennen. (RH. 1890. Nr. 19; Hyg. Rundsch. **1.** 267. 1/4.) PROSKAUER.

Charles E. Cassal, *Fälschungen in England. Milch* war abgerahmt, mit H_3BO_3 versetzt u. von schlechter Beschaffenheit. Sechs Proben zeigten einen abnorm hohen Fettgehalt, 6,7—14,25%. — *Butter* enthielt 90, bez. 35% fremde Fette. — *Essig* kam mit 30% W. gestreckt u. mit H_2SO_4 verfälscht vor. — *Schwarzer Pfeffer* mit groſsem Schalengehalte lieferte 13,28, 9,27 u. 8,82% Asche, wovon 6,62, 5,00 u. 5,02% Silikat und Sand. — *Geistige Getränke.* Mit W. gestreckt waren Wisky, Branntwein und Rum. — *Kaffee,* welcher als solcher verkauft wurde, wies 45% Cichorie auf; deklarierter Mischkaffee zeigte 40, bez. 25% Cichorie. Mischkaffee mit mehr als 50% Zusatz beanstandet Vf. — *Zucker* war mit gelben Teerfarbstoffen gefärbt. Vf. verwirft jede Färbung. — *Senf.* Zusätze von Mehl u. Curcuma sind seltener geworden. Schlechte Handelswaren wurden beobachtet. — *Bonbons* waren frei von giftigen Farb- u. Riechstoffen, schädlichen Metallen, $CaSO_4$ u. Paraffin. — *Schmalz.* Verfälschungen treten nur noch selten auf. (RFa. **4.** 147—49. London [Kensington].) HEFELMANN.

Van Hamel-Roos, *Fälschungen in Holland. Milchfälschungen.* Als verfälschte oder unter allen Umständen als unzureichende sieht Vf. diejenigen Proben an, welche weniger als 11,25% Trockensubst. enthalten, als sehr arme solche mit 11,25—11,50%. Von 676 Proben mit 11,5% und darüber hatten 209 Proben 12—13%, 36 mehr als 13%, 2 endlich anomale Mengen, nämlich 15,8 u. 16,39%. Als unterste Grenzzahl für Amsterdam setzt Vf. 11,5%. Vf. macht übrigens darauf aufmerksam, daſs nicht probehaltige Milch nicht immer gewässert oder abgerahmt zu sein braucht, daſs vielmehr Kühe, denen man unzureichende Mengen Leinkuchen als Futter darreichte, stets minderwertige Milch lieferten. (RFa. **4.** 149. Amsterdam. [3. u. 4/4.* Utrecht. Naturw.-med. Kongreſs].) HEFELMANN.

Pharmazeutische Chemie.

L. Roux, *Das Resopyrin.* Mischt man konz. Lsgg. von Antipyrin mit Resorcin in molekularen Verhältnissen, so entsteht ein weiſser Nd., in dem einige ölige Tropfen erscheinen. Durch Agitieren vermehren sich die letzteren u. bald hat die ganze M.

eine breiige Beschaffenheit angenommen. Bei weiter fortgesetztem Rühren entsteht plötzlich eine weiße opake Substanz, welche in W. unl., wl. in Ä., dagegen l. in A. ist. Aus der alkoh. Lsg. scheiden sich beim Verdunsten des A. weiße Prismen oder Rhomben ab, welche Vf. Resopyrin nennt. Der Körper giebt mit konz. H_2SO_4 die orangerote Resorcinrk., mit HNO_3 erhitzt die rote Antipyrinrk. Die Krystalle schm. leicht; fügt man zur geschmolzenen M. W. hinzu u. erhitzt von neuem, so entstehen zwei Schichten, von denen die untere die geschmolzenen Krystalle enthält. Resopyrin färbt sich mit Fe_2Cl_6 blutrot. (JPCh. [5.] **23.** 282—83. 15/3. St. Louis.) Prosk.

Rademaker, *Bromol, ein neues Antisepticum.* Das Bromol — Tribromphenol — besitzt antiseptische Eigenschaften; ein Stück Fleisch damit bestreut, hielt sich bei höherer Temperatur längere Zeit, ohne Fäulnis zu zeigen. Es ist ferner nicht giftig; als 0,8 g einem Hunde beigebracht worden waren, zeigte sich bei demselben keine toxische Wirkung. Vf. empfiehlt, es zum äußerlichen Gebrauch entweder in Olivenöl (5 : 150) zu l. oder mit Vaseline (4 : 30) zu mischen. Das Pulver kann man auch — wie Jodoform — zum Bestreuen von Wunden benutzen. Bei diphtheritischer oder Scharlach-Angina nimmt man zum Pinseln eine Lsg. von 1 g in 25 Glycerin. Vf. hat das Bromol auch innerlich appliziert in Dosen von 5—15 mg bei Cholera infantum, Typhus u. in einem Falle von Lungenabceſs. (Journ. Med. Paris; JPCh. [5.] **23.** 295. 15/3.) Proskauer.

H. Thoms, *Untersuchung von Insektenpulver.* Vf. hatte schon früher über das Thema berichtet (**90.** I. 970). Indessen hat er seine Untersuchungen über die Wertbestimmung des Insektenpulvers an einem Dalmatinischem Präparat fortgesetzt und daraus eine Wachsart (F. 54°), ein ätherisches Öl nebst flüchtiger Säure, eine nichtflüchtige, $KMnO_4$ reduzierende, balsamartige Säure, Chlorophyll, Gerbsäure, einen Körper von alkaloidischen u. einen solchen von glykosidischen Eigenschaften, sowie endlich Zucker isoliert. Von diesen Substanzen des Chrysanthemum, cinerariaefol, wurde das Petroleumätherextrakt, äth. Öl, die nichtflüchtige, balsamartige Säure und das Glykosid hinsichtlich ihrer Wirkung auf Schwaben (Blatha oriental.) geprüft. Die beiden erstgenannten Stoffe wirkten schon in kurzer Zeit auf Schwaben tötend ein, was mit den Unterss. von Schlagdenhaufen u. Reeb (**90.** II. 528) übereinstimmt. Da in dem Petroleumätherextrakte sicher das toxische Prinzip vorhanden ist, so dürfte dasselbe immerhin schon jetzt Anhaltspunkte für die Wertbestimmung von Insektenpulver an die Hand geben. Bei 100° getrocknete Pulver mit PAe. extrahiert, gaben an letzteren ab: ein selbst hergestelltes, sehr wirksames 5,34%, zwei von Deutschen Firmen bezogene Muster 5,00 u. 3,89%, Pulver aus den Blüten von Chrysanth. Leucanth. 4,02 u. ein verfälschtes Triester Präparat 3,83%. (VDN. **63.** II. 198—201. [16/9. 90.] Bremen.) Proskauer.

Egmont Münz, *Jodantifebrin und Jodantipyrin.* Jodantifebrin, ein Acetanilid, in welchem ein H durch J ersetzt ist, erwies sich bei der therapeutischen Prüfung als wirkungslos, wobei es unentschieden blieb, ob dieses Verhalten auf die Unlöslichkeit zurückzuführen ist, oder ob der Eintritt eines J das Acetanilid seiner antipyretischen Wirk. beraubt. — Jodantipyrin, auch Jodopyrin genannt, $C_{11}H_{11}JN_2O$, ist swl. in k. W., leichter in h. W., krystallisiert in Prismen u. ist völlig geschmacklos, F. 160°. Es soll wie Antipyrin wirken. In Dosen von 0,5—1,5 g bewirkt es Temperaturverminderung, welche von Schweißsekretion, aber nicht von Schüttelfrost u. Kollaps begleitet ist. Puls u. Respiration wurden verlangsamt. Im Magen wird es in J u. Antipyrin zers.; es beruht somit die Wirksamkeit des Mittels auf einer gleichzeitigen Wirkung von J und Antipyrin. (Prager med. Wch.; PZtg. **36.** 154.) Hefelmann.

H. Helbing, *Carica Papaya.* Bei der großen Verbreitung dieser Arzneipflanze dürfte jeder Bedarf für Blätter zur Herstellung von *Carpaïn* leicht gedeckt werden

können, falls sich wirklich für das letztere eine therapeutische Verwendung finden würde. Indes sind die aus Carica Papaya hergestellten Papaïne oder Papayotine von verschiedener Stärke, weil man unter diesen Bezeichnungen wesentlich verschiedene Präparate versteht: 1. an der Luft koagulierten Milchsaft; 2. durch Abdampfen eingedickten Milchsaft; 3. mehr oder weniger konzentriertes Pflanzenpepsin. Diese drei Präparate müssen nicht nur unter sich verschiedene Stärke besitzen, sondern auch jede einzelne Gruppe muſs wieder in sich Verschiedenheiten aufweisen, da ja der Gehalt des frischen Milchsaftes an aktivem Prinzip ebenso sehr variiert, als auch die Reindarstellung des Körpers selbst je nach der angewandten Methode ein verschiedenes Präparat liefern muſs. In verschiedenen Listen werden daher auch Succus Caricae Papayae sicc. u. Papaïn unterschieden, obwohl keine näheren Angaben gemacht werden. Anfangs kam alles Papaïn aus Südamerika, jetzt liefert Ceylon die Hauptquantitäten des koagulierten Saftes, der dort von dem Stamme gewonnen wird. Jamaika führt auch Papaïn aus, u. haben wir es dort mit dem konz. Milchsafte zu thun. Man benutzt dort die unreife Frucht, von der zwei Varietäten existieren, eine grünliche u. eine rötliche, die letztere ist die wertvollste. Brasilien produziert nur wenig Papawmilch, am Kap der guten Hoffnung wächst ebenfalls eine Masse Papaw. Die Darst. des konz. Pflanzenpepsins geschieht gröſstenteils in Deutschland und Frankreich. (PZtg. **36**. 168. 14/3.) Sachsse.

L. Prunier, *Untersuchungen über gesättigte Chininsulfatlösungen bei verschiedenen Temperaturen.* Die Unterss. wurden zu dem Zwecke ausgeführt, die Bedingungen festzustellen, unter denen sich das Ammoniakbestimmungsverfahren des Chinins (**91**. I. 642) am besten ausführen lasse. In der vorliegenden Abhandlung hat Vf. die Verschiedenheiten studiert, welche sich in der bei 100° gesättigten Lsg. ergeben, sobald man durch die Filtration die bei allmählich steigenden Temperaturen auskrystallisierenden Prodd. trennt. Stellt man sich eine bei 100° gesättigte Chininsulfatlösung dar u. läſst dieselbe allmählich abkühlen, so setzen sich zwischen 100—90° sehr wenig Krystalle ab; erst von 90° ab beginnt das Auskrystallisieren. Es wurde nun die Fl. bei 90°, 80°, 70°, 60—15° auf die Menge u. die Art der ausgeschiedenen Salze hin untersucht. Das zwischen 90—50° auskrystallisierte ist verhältnismäſsig reines Chininsulfat; beträgt der Gehalt des gel. Salzes an fremden Sulfaten 6%, so enthalten die bei dieser Temperatur gewonnenen Krystalle ca. 2% Verunreinigungen. Das unter 50° auskrystallisierte Salz enthielt viel Cinchonidin; unter 45° schieden sich besonders reichlich Krystalle aus, welche ein Gemenge von Chinin-, Cinchonidin- u. Cinchoninsulfat beinahe in molekularen Verhältnissen vorstellten. Die geeignetste Filtrationstemperatur für das Ammoniakverfahren muſs also höher als 25° liegen. Der Hauptanteil des Cinchonidins fällt zwischen 25—35°, u. $^{2}/_{3}$ des Prod. krystallisieren über 50° in einem fast reinen Zustande. Enthält das zu untersuchende Chininsulfat sehr viele Verunreinigungen, so findet die Krystallisation in molekularen Verhältnissen vornehmlich bei ca. 35° statt. Je höher die Filtrationstemperatur ist, desto gröſser ist die Menge Ammoniak, die man anwenden muſs, was Vf. durch eine seine Versuchsresultate enthaltende Tabelle darthut; so z. B. erfordert das bei 30° erhaltene Filtrat 21 ccm, die bei 12,5° filtrierte Fl. nur 5 ccm Ammoniak. (JPCh. [5.] **23**. 265—70. 15/3.) Proskauer.

Prunier, *Untersuchungen über die gesättigten wässerigen Lösungen von Chininsulfat* (siehe vorts. Referat.) Neben dem Verhalten des Chininsulfates hat Vf. weiter dasjenige von Cinchonin u. Chinidin u. besonders deren Einfluſs auf die Lösungsverhältnisse des Chininsulfates untersucht, wobei sich ziemlich komplizierte Gleichgewichtszustände herausstellten. Präparate verschiedener Reinheit, welche Verfasser sich selbst mischte, erforderten zu ihrer Fällung mit steigender Temperatur auch entsprechend mehr NH_3 (D. 0,96). Wie eine wiedergegebene Kurvenreihe zeigt, ist

die Temperatur von 15° für die Filtration eine sehr geeignete; die Kurve ist fast eine gerade Linie; anders bei 10, 20 u. 25°, wo die Kurve bei niedrigem Gehalte an fremden Alkaloidsulfaten Knickungen aufweist. Eine solche graphische Darstellung der zur Fällung notwendigen Ammoniakmengen hält Vf. für sehr wichtig bei Beurteilung der Reinheit eines Chininsulfates. (JPCh. [5.] **23.** 333—37. 387—90. April.) Proskauer.

Giacomo Carrara, *Bestandteile der Rinde von Gonolobus Condurango.* Die Rinde dieser zu der Familie der Asclepiadeen gehörigen Pflanze kommt aus Chile, Peru, Guatemala etc. Vf. zog dieselbe mit sd. A. aus u. erhielt einen in k. A. unl. u. einen in demselben ll. Körper. Die erstere Substanz hat eine der Formel $C_{40}H_{74}O_6$ entsprechende Zus. u. ist ein Glykosid, welches sich durch Spaltung mit verd. Säure in eine Glykose (Phenylhydrazinprobe) u. eine braunrötliche M. spalten läßt. Das Glykosid dürfte von den von Tanret (**85.** 187) u. von Vulpius (**85.** 493) erhaltenen Glykosiden verschieden sein. Durch Einw. von Benzoylchlorid erhält man daraus ein rotbraunes, in A., W. u. PAe. unl. Pulver, welches eine Benzoylverb., $C_{40}H_{78}O_6.C_7H_6O$, ist. Neben demselben wurde noch ein weißes Pulver erhalten, ebenfalls eine Benzoylverb., aber in zur genaueren Unters. unzureichenden Mengen. Bei der Reinigung des in k. A. unl. Körpers, welcher das Glykosid, $C_{40}H_{74}O_6$, enthält, durch Ä. erhält man noch eine in diesem l. grünl. Substanz, während das Glykosid in A. unl. ist. Da die grünliche Substanz als solche sich nicht reinigen ließ, so wurde sie mit alkoh. Kalilsg. verseift. Unter den Verseifungsprodd. findet sich eine Substanz, welche die Rkk. des Cholesterins zeigt u. die Zus. $C_{80}H_{50}O_2$ hat. Wegen der Ähnlichkeit der Rkk. wird die Verb. als *Condurausterin* bezeichnet. In der alkal. Verseifungsflüssigkeit findet man neben einer anderen Säure noch Zimmtsäure. In dem in k. A. ll. Anteile des ursprünglichen Extraktes der Rinde finden sich noch einige andere Verbb. (Gz. **21.** 204—12. 27/3. [Sept. 1890.] Padua. Pharm. Lab. d. Univ.) Sachsse.

Eugen Dieterich, *Chromleimpapier und Chromleimtaffet.* Der neue Verbandstoff Christia (benannt nach dem Verfertiger Christy in London) besteht nach den Angaben des letzteren aus Manilahanf, welcher durch Imprägnierung unl., wasserdicht und spiritusdicht geworden sein soll. Die *Fibrine-Christia* hat an Stelle der Hanffasern ein feines Seidengewebe zur Grundlage, ist aber im übrigen ebenso behandelt wie die einfache Christia. Die Imprägnierungsmethode wird als „Christianisieren“ bezeichnet.

Vf., welcher die Christia untersuchte, fand dieselbe schmutzig grün gefärbt; sie besitzt osmotische Eigenschaften, ihre Asche enthielt der Hauptsache nach Kali und Cr_2O_3, u. ihre Faser bestand nicht aus Manilahanf, sondern aus Holzcellulose. Die Unterlage bildet wahrscheinlich „imitiertes Pergamentpapier“, welches mit Glycerin u. Chromleim behandelt worden war. Die Fibrine-Christia bestand aus Seide (Sorte a. Florence u. b. Seidengaze). Vf. konnte das Präparat imitieren, indem er Pergamentpapier mit einer Mischung von 30 Gelatine in 300 W., 30 Glycerin (30°) u. 3 Teilen $K_2Cr_2O_7$ bestrich. Die Christia ist nicht im stande, Guttapercha, Billrotbattist, Wachstaffet etc. zu ersetzen; sie ist weder wasser- noch spiritusdicht. (PCH. **32.** 193—95. 2/4. Helfenberg.) Proskauer.

Paul Antze, *Lolium temulentum in pharmakognostischer, chemischer, physiologischer und toxikologischer Hinsicht.* Durch Ausziehen der Samen mit wss. A. erhält man ein bräunlich grünes Fluidum von bitterem Geschmacke u. eigentümlichem Geruche, das, wie der Tierversuch erwies, die giftigen Prinzipe der Pflanze enthält. Als solche werden angegeben ein flüchtiges Alkaloid, *Loliin*, u. eine nicht flüchtige basische Substanz, *Temulentin*, die in der Pflanze nicht präformiert, sondern als *Temulentinsäure* vorhanden sein soll. Loliin geht beim Destillieren des wss. alkoh.

Samenauszuges mit dem A. über u. muſs, um es zurückzuhalten, der A. mit H_2SO_4 versetzt werden. Die Base ist in Chlf. l., riecht widerlich u. ist amorph. Aus der M., welche nach der Dest. des Loliins in der Retorte verbleibt, setzt man durch CaO das Temulentin in Freiheit, welches in Bzl. l., durch HCl-haltiges W. diesem aber wieder entzogen wird. Das wss. Alkoholextrakt, mit Weinsäure versetzt, läſst die Temulentinsäure fallen, welche die Zus. $C_{12}H_{43}NO_{19}$ besitzt; die Säure zers. sich, mit Kalk erhitzt, in Temulentin. Letzteres ist giftiger wie das Loliin. Schon 0,04 g, subkutan injiziert, tötet ein Kaninchen; vom Loliin ist doppelt soviel nötig. Vers., welche Vf. an sich selbst mit dem wss.-alkoh. Extrakte vorgenommen hat, zeigten, daſs man sich sehr leicht an das Gift gewöhnen könne. Die Symptome der Vergiftung bestanden namentlich in Störungen im Sensorium, der Digestion, Sekretion, Exkretion u. in der Zirkulation. (Diss. Zürich; Hyg. Rundschau **1.** 315—16.)
Proskauer.

E. Merck, *Bittermandelöl.* Die Cl-Rk. zum Nachweise künstlichen Bittermandelöls in natürlichem Bittermandelöl hält Vf. nicht für ausschlaggebend, da zweifellos echtes Bittermandelöl nicht, wie bisher angenommen wurde, stets vollkommen frei von Cl-Verbb. ist. Die Probe von Schimmel & Co. wird, als auf vollkommen irriger Grundlage beruhend, verworfen. Diese Probe führen Schimmel & Co. wie folgt aus: Man tränkt Filtrierpapier mit dem fraglichen Öle, zündet es an u. fängt die Verbrennungsprodd. in einem darüber gestürzten Becherglase, dessen Wandungen mit W. befeuchtet sind, auf. Man spült das Becherglas dann mit wenig W. aus, filtriert u. prüft das Filtrat auf Cl. Nach dem Vf. erfüllt nur die Methode von Heppe (**90.** I. 879) den Zweck des Nachweises von Cl in Benzaldehyd. (Sep. v. Vf.; Jahresber. v. E. Merck, Darmstadt [Jan.].)
Hefelmann.

Schimmel & Co., *Bittermandelöl.* Die Firma wendet sich gegen die Behauptungen E. Merck's (vgl. vorstehendes Refer.), betr. Bittermandelöl. Bittermandelöle, welche aus Mandeln, Pfirsich- und Aprikosenkernen verschiedenster Provenienz dargestellt wurden, wiesen niemals einen Cl-Gehalt nach der Probe der Firma auf. Die Cl-Verbb. im Bittermandelöl des Handels können verschiedener Natur sein: entweder sind es organische Verbb., Benzylchlorid, Mono- und Dichlorsubstitutionsprodd. des Benzaldehyds u. des Benzylalkohols etc., oder es sind minimale Spuren anorganischer Chloride, NaCl und $CaCl_2$, welche von dem Entwässern des Öles herrühren könnten. Die von E. Merck angegriffene Probe beschränkt sich nur auf den Nachweis organischer Cl-Verbb., welche allein bei der Beurteilung eines Bittermandelöls in Frage kommen. — Zum Nachweise *gechlorter Substitutionsprodd.* giebt die Firma jetzt folgendes Verfahren an: Man oxydiert eine kleine Menge des Öles mit einer h. alk. $KMnO_4$-Lsg., zers. den Überschuſs des letzteren durch etwas A., filtriert und säuert das Filtrat mit verd. H_2SO_4 an. Nach dem Erkalten wird die ausgeschiedene Benzoësäure, welche die org. Cl-Verbb., mit Ausnahme des Benzylchlorids, in Form gechlorter Benzoësäuren enthält, auf ein Filter gebracht u. ausgewaschen. Die Benzoësäure löst man in KOH-Lsg., fügt etwas KNO_3 hinzu, verdampft zur Trockene und erhitzt schlieſslich in einer Pt-Schale. Der Glührückstand wird in W. gel., die Lsg. mit HNO_3 angesäuert, filtriert u. mittels $AgNO_3$ auf Cl geprüft. — Die Gegenwart *organischer Chloride* weist man wie folgt nach: Man erhitzt 5—10 g Öl in einem Destillierkölbchen zum Sieden u. fängt die ersten 10—12 Tropfen des Destillates in 5%iger alkohol. KOH-Lsg. auf, erhitzt die Fl. einige Zeit am Rückfluſskühler, dunstet den A. ab, versetzt den Rückstand mit W. und entfernt durch Ausschütteln mit Ä. die öligen Bestandteile (Benzylalkohol etc.). Die wss. Fl. erwärmt man kurze Zeit, säuert dieselbe mit HNO_3 stark an, filtriert nach dem Erkalten von der ausgeschiedenen Benzoësäure ab und prüft das Filtrat auf Cl. — Diese Verss. sollen sich mit einigen Modifikationen auch zur annähernd quantitativen Bestimmung der betr. Cl-Verbb. im Bittermandelöl eignen. — Zu einer quantitativen Bestimmung ist auch

die HEPPE'sche Methode (**90**. I. 879) unzureichend, da einerseits etwa vorhandene anorganische Chloride mit bestimmt werden, andererseits sich stets große Mengen des Öls wegen Verdunstung und Verbrennung an der Oberfläche der KOH-KNO_3-Schm. der Bestimmung entziehen. (Jahresber. [4.] 1891 v. SCHIMMEL & Co., Leipzig.)
HEFELMANN.

Felix Goldmann, *Antikamnia.* Diesen Namen führt ein von Amerika aus in den Handel gebrachtes Antipyretikum, das als „Ersatz für das Morphium" angepriesen wurde. HOFFMANN in New-York fand darin 7 Teile Acetanilid u. 1 Teil $NaHCO_3$, Verf. in einem neuerdings untersuchten Präparat 22,2% $NaHCO_3$, 64,4% Acetanilid u. 9,8% Kaffeïn. Das Prod. wird zu einem schwindelhaft hohen Preise angeboten. — Bei dieser Gelegenheit bemerkt Verf., daſs der bei der *Indophenolrk.* eintretende blaue Farbstoff sich in Chlf. mit rosenroter Farbe l. (PZtg. **36**. 255.)
HEFELMANN.

F. A. Flückiger, *Abstammung der Aloë.* Die Pharm. Germ., ed. III bezeichnet für die bei uns ausschlieſslich zugelassene Aloë die *Aloë ferox* in erster Linie als Stammpflanze, was mit den Angaben in PAPPE's Florae Capensis medicae Prodromus, ed. 2, 1857 (Cape Town), denjenigen des Kolonisten PETER MAC OWAN (Ost-Somerset, Kapland) und von BACKHOUSE übereinstimmt. Auſserdem bezeichnet ein Handelsbericht des Deutschen Handelsarchives 1888, 37, die aus A. ferox gewonnene Ware als die beste, die aus A. africana als beinahe ebenso gut u. die aus A. plicatilis als weniger geschätzt. Nach einem Bericht von J. M. WOOD im „Bulletin of miscellaneous information, Nr. 44, Aug. 1890 (veröffentlicht von THISELTON DYER, Gartendirektor von Kew), wird im nördlichen Hafen des Natallandes, Greytown *Natal-Aloë* ausgeführt, welche man dort aus Aloë ferox bereitet. Da nun die Natal-Aloë zum medizinischen Gebrauche als ungeeignet erscheint, ferner sich die in Greytown ausgeführte Aloë nach den Unterss. des Vfs. als Natal-Aloë erwies (Rkk. des Nataloins), ferner WOOD die Pflanze richtig erkannt hat, so wäre die Aloë ferox als Stammpflanze der Kap-Aloë zu streichen. Undenkbar ist, daſs die Aloë ferox zwei so verschiedene Substanzen, wie die krystallin. Natal-Aloë und die durchscheinende amorphe Aloë lucida (Kap-Aloë) liefert; auch ist nicht bekannt, daſs die Benennung Aloë ferox von den Systematikern in verschiedenem Sinne gebraucht wird. (Ar. **229**. 121—22. 23/3. [9/2.].)
WACHTER.

A. Reissmann, *Über die Flüchtigkeit des Kreosots bei Zimmertemperatur, mit Rücksicht auf gebräuchliche Arzneiformen.* Vom Kreosot verdunsteten von einem Uhrglase in vier Wochen 65,6% seiner ursprünglichen Menge; mit Kakaoüberzug versehene Kreosotpillen, in einer Pappschachtel gleich lange aufbewahrt, verloren 22,4% Kreosot, kandierte Kreosotpillen 5,6%. Daraus geht hervor, daſs die Flüchtigkeit des Kreosots nicht zu unterschätzen ist. Die Verabreichung des Kreosots in Capsules bleibt daher zur Zeit immer noch die beste, weil unter dem Gelatineschutze der Kreosotgehalt nicht abnimmt. Da aber Gelatinekapseln für zu langsam löslich gehalten werden u. Ärzte die Pillenform vorziehen, so dürfte es sich empfehlen, diese in Glasgefäſsen zu dispensieren. (PCH. **32**. 203—5. 9/4. Schmölln.) PROSKAUER.

Eduard Fabini, *Das chemische Verhalten der Phenolglycerolate.* Nach CARLES (PP. 1889. 213) besitzt Phenol in Glycerin oder konz. A. gel. bedeutend geringere kaustische Eigenschaft, als wenn man diesen Lsgg. W. zusetzt. CARLES nimmt an, daſs Phenol mit Glycerin u. A. Verbb. bilde, welche durch W. wieder zerlegt werden. Vf. kann bestätigen, daſs Phenol, in 30%ig. Glycerin gel., an kaustischer Einw. auf die Epidermis eingebüſst habe, u. erklärt dies so, daſs das Glycerin oder der A. als wasserentziehender Körper die Applikationsstelle trocken legt u. daher das die Ätzung vermittelnde Medium, die Hautfeuchtigkeit, absorbiert. Phenolglycerolate geben mit verd. (1 : 200) Fe_2Cl_6-Lsg. ihrem Phenolgehalte entsprechend eine mehr oder minder

intensive violette Rk., die beim Schütteln in schmutzig Gelbgrün übergeht. Glycerin stört bekanntlich die Phenolrk. Die violette Färbung tritt beim 4%ig. Phenolglycerolate gar nicht mehr auf. Alle Glycerolate mit mehr als 4% Phenol koagulieren Eiweifs. 4%ig. Glycerolat giebt mit ammoniakalischer $CuSO_4$-Lsg. kein Kupferphenylat. (PP. **24.** 245—47. 29/3. Jassy.) PROSKAUER.

Eduard Fabini, *Chloralphenol.* Gleiche Gewichtsmengen Chloralhydrat und Phenol geben beim Verreiben eine Flüssigkeit, welche Chloralphenol heifst. Dasselbe ist dickflüssig, von Chloralhydrat-ähnlichem Geruche, süfslich stechendem Geschmacke u. erzeugt, auf die Haut gebracht, Entzündung u. Blasen. D^{20}. 1,289. Es mischt sich mit A., Essigsäure, Amylalkohol, Chlf. u. CS_2, desgleichen auch mit Ä. unter Temperaturzunahme. Die Chloralcarbolsäure, in alkoh. Lsg. mit konz. H_2SO_4 unterschichtet, färbt sich prachtvoll himbeer- bis bordeaurot. Versetzt man Chloralphenol mit konz. H_2SO_4 auf einem Uhrglase, so erstarrt dieselbe nach 24 Stdn. zu einer violetten, pflasterartigen M., welche aus Metachloral u. Phenylschwefelsäure besteht. Das Chloralphenol koaguliert Eiweifs u. l. dasselbe im Überschusse wieder auf; aus dieser Lsg. fällt Weingeist das Albumin in Flocken. Erhitzt u. angezündet verbrennt das Chloralphenol mit stark rufsender, grün gesäumter Flamme; durch HNO_3 wird es zers. (PP. **24.** 261—62. 5/4. Jassy.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. Feit, *Über Ascharit, ein neues Borsäuremineral.* Unter dem in Schmidtmannshall bei Aschersleben geförderten Boracit, bes. Stafsfurtit, hat Vf. ein neues Borsäuremineral entdeckt, das er nach dem Fundorte Aschersleben (Ascharia) Ascharit nennt. Es kommt in Form weifser, von Kainit u. Steinsalz umschlossener Knollen von auffallend geringer D. u. bis über 2 kg schwer in relativ so grofser Menge vor, dafs aus einem Haufwerke von 20 Ztr. über 10 kg gesammelt werden konnten. Die Knollen waren, wie der Stafsfurtit, mit durch W. ausziehbaren Salzen innig verwachsen und kamen nur in dem aus Kainit stammenden Stafsfurtit vor. Unter W. zerfallen dieselben nicht wie Stafsfurtit zu einem feinen Schlamme, sondern in gröfsere und kleinere Bruchstücke, die sich mit der Hand zu einem äufserst feinen Pulver zerdrücken lassen. Während der Rückstand aus Stafsfurtit reinen Boracit mit ca. 8% Cl darstellt, sind die mit Wasser gewaschenen Knollen völlig Cl-frei. Ascharit enthält nur MgO, B_2O_3 u. W., aber in anderen Verhältnissen als im Pinnoit, ($MgB_2O_4 + 3H_2O$) u. Szajbelit, ($3Mg_5B_4O_{11} + 4H_2O$ u. $3Mg_5B_4O_{11} + 8H_2O$). — Zur Analyse wurden MgO u. W., letzteres unter Berücksichtigung des $MgCl_2$-Gehaltes, sowie die Menge der l. Salze bestimmt; B_2O_3 wurde aus der Differenz berechnet. KCl u. $MgSO_4$ sind im Verhältnisse des Kainits vorhanden, im übrigen deuteten die Bestimmungen darauf hin, dafs Ascharit, wie Stafsfurtit, mit NaCl- und $MgCl_2$-Lsg. durchtränkt ist. Der nach Einw. von W. erhaltene Rückstand zeigte stets dieselbe Zus., gleichviel, ob h. oder k. W. angewandt wurde, und ob das Trocknen bei 100° oder bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen wurde. — Zus. $3Mg_2B_2O_5 + 2H_2O$; nach dem Trocknen auf 130—140° $3Mg_2B_2O_5 + H_2O$, u. in noch höherer Temperatur wird das Mineral wasserfrei ohne B_2O_3-Verlust: $Mg_2B_2O_5 = 2MgO.B_2O_3$. Analysen: 48,9, 48,7, 50,1% MgO; 43,1, 43,2, 42,1% B_2O_3 u. 8,0, 8,1, 7,8% H_2O; berechnet: 49,38% MgO, 43,21% B_2O_3 u. 7,41% H_2O.

Äufserlich unterscheidet sich Ascharit durch reinweifse Farbe von Stafsfurtit. Von W. wird derselbe kaum u. unzers. gel.; verd. Mineralsäuren lösen ihn in der Wärme, aber weit schwieriger als Stafsfurtit. Vor dem Lötrohre schm. er zu einer weifsen, die Flamme nicht grün färbenden M. D. 1,85—1,95. Unt. Mikr. rundliche Körner, ohne Anzeichen von Krystallisation. — Bezüglich der Bildung des Ascharits nimmt

Vf. eine ähnliche Umwandlung des Stafsfurtits durch eine Salzlsg. an, wie STAUTE (B. **17**. 1584) für die Entstehung des Pinnoits; die Salzlösung führte das $MgCl_2$ des Stafsfurtits, vielleicht unter intermediärer Bildung von Pinnoit, fort, wobei mehr B_2O_3 als MgO gel. wurde. (ChZ. **15**. 327.) HEFELMANN.

C. O. Cech, *Petroleumfunde in Kroatien*. Bei dem Baue der Strafse Kreuz-Glogovnica im Köröser Komitat erschürfte man Petroleumquellen, u. zwar unterhalb des Waldes Medvenjak beim Dorfe Ribejak. Nach vorläufigen Versuchen mit Hilfe von vier zum Teil bis auf 225 m hinabgehenden Brunnen gewann man durch Saugpumpe allerdings bisher nur 12 l Bergöl pro Tag. (VWi. 1890. 316. [23/12. 90.].) SAUER.

H. B. v. Foullon, *Über Antimonit* (Sb_2S_3) *und Schwefel von Allchar bei Rozsdan in Macedonien*. Nordwestlich von Salonichi bei dem Dörfchen Rozsdan geht seit kurzer Zeit Bergbau auf einer zum Teil Antimonerze, zum Teil Auripigment u. Realgar führenden Lagerstätte um. Der Antimonit ist häufig, da die Erze nahe der Oberfläche liegen, verändert u. mit weifsen Häuten oxydischer Antimonverbb. überzogen, zum Teil ist H_2O aufgenommen (Stiblith), andererseits scheint Cervantit (Antimonocker) vorzukommen. Da die Antimonite etwas Eisen enthalten, so sind auch die Verwitterungsprodd. mehr oder weniger gelblich gefärbt. Zuweilen hat sich auch das Oxysulfuret, die Antimonblende gebildet; der bei Zers. frei werdende u. sich oxydierende Schwefel gab Veranlassung zu häufiger Gipsbildung, doch wurde auch ein Teil des Schwefels als solcher, u. zwar in Krystallen ausgeschieden; weitere Begleitmineralien sind: Calcit, Aragonit, Aluminit. Die Schwefelkrystalle sind fest in die Verwitterungsrinde des Antimonits, eingewachsen, erreichen 2 mm, sind formenreich (17 Flächen), kugelig, cylindrisch oder tafelförmig. Der Formenreichtum der winzigen Schwefelkryställchen hängt wohl damit zusammen, dafs sie nur äufserst langsam durch sparsame Substanzzufuhr wuchsen; die im Laboratorium aus CS_2-Lsg. gezüchteten sind immer sehr einfach begrenzt. (VWi. 1890. 318—22. [23/12.* 90.].) SAUER.

Platingehalt *siebenbürgischer Erze*. Nach Verss. des Freiberger Oberhüttenamtslaboratoriums enthalten die Erze von Boitza, neben noch unbestimmten Mengen von Tellur, ganz erhebliche Beimengungen von Platin, nämlich auf einen Feingoldgehalt von 33,6 g pro Tonne nicht weniger als 2 g Platin. Bekanntlich wurde auch Platin in den Seifenwerken von Olapian gefunden. (VWi. 1891. 96. Ref. FOULLON; Ö. **39**. 32.) SAUER.

A. Streng, *Über den Melanophlogit*. Das schon mehrfach sowohl vom Vf. (**91**. I. 427) als auch von anderen (**89**. I. 324) untersuchte eigentümliche tesserale, aus Si u. S bestehende Mineral wurde erneuter Prüfung unterworfen. Es handelte sich darum, festzustellen, in welcher Verb. die im Aufschlusse mit Natroncarbonat erhaltene SO_3 vorhanden sei. HF-Aufschlufs lieferte keine Gipsnädelchen u. quantitativ überhaupt nur Spuren von SO_3. Vf. kam nun auf den Gedanken, da ihm die Annahme einer mechanischen Beimengung von S das chemische Verhalten nicht befriedigend erklärte, nachzusehen, ob der Schwefel vielleicht als SiS_2 gebunden sei. Wenn dies der Fall war, dann mufste sich beim Aufschliefsen mit HF: H_2S entwickeln. In der That trat diese Rk. ein, auch dann noch, wenn das Mineral wegen der beigemengten organischen Substanz stark geglüht war. Zur neuerlichen Bestimmung des S-Gehaltes wurde das Mineral in Ag_2O-haltiger HF aufgelöst u. Ag_2S gewogen; danach erhielt man 1,84 S (= 4,5% SO_3), während als Mittel aus früheren Bestimmungen sich sogar 5,85% SO_3 ergeben hatte. Legt man letzteren Mittelwert einer Berechnung zu Grunde, so würde die Formel für Melanophlogit lauten: $S_2Si + 42 SiO_2$ oder $Si_{43}O_{84}S_2$. (Ber. d. oberrh. Ges. f. Naturk. 1891. 1—2. [3/3.].) Giefsen.) SAUER.

Ed. Jannettaz, *Gediegen Silber und Dioptas vom Kongo*. THOLLON brachte vom französischen Kongo eine Anzahl von Mineralstufen mit, unter denen sich ge-

rollte Fragmente befinden, welche aus Dioptas, derbem Chrysokoll u. Quarz bestehen; andere sind Gemenge von Dioptas u. Calcit. Erstere stammen von der Combamine; letztere sind aus der Nachbarschaft der Kupfermine Mindouli zwischen Philippeville u. Brazzaville aufgenommen u. überdies durch Beimengung von gediegen Silber in Körnchen u. oktaedrischen Kryställchen bemerkenswert. *Es dürfte dies der erste Nachweis von dem Vorkommen von gediegen Silber in Zentralafrika sein.* (Cr. **112.** 446—47. [23/2.*].) SAUER.

K. von Kroustchoff, *Künstliche Darstellung des Amphibols.* In den letzten Jahren ist es gelungen, die wichtigsten der gesteinsbildenden Mineralien, sei es auf trockenem oder nassem Wege, darzustellen; zwei der verbreitetsten Mineralien, nämlich Hornblende u. Turmalin, haben jedoch bisher allen Verss. dieser Art getrotzt. Dem Vf. ist nunmehr nach mehrjährigen fruchtlosen Verss. die Synthese der Hornblende geglückt. Dieser Erfolg ist jedenfalls einer der bedeutendsten auf dem Gebiete der Mineralsynthese. Die angewandte Methode dürfte auch für die synthetische Darst. anderer Mineralien von Bedeutung sein. Die Bestandteile der Hornblende wurden zum Teil in Form dialysierter Lsgg. verwendet: 3% Lsg. von SiO_2, Lsg. von Thonerde, erhalten durch Auflösen von Thonerdehydrat in wässerigem Chloraluminium u. Dialysieren der Fl.; Eisenoxydhydrat erhalten aus Eisenchlorid u. kohlens. Ammoniak u. Dialysieren der Lsg.; weißes Eisenoxydulhydrat, Kalkwasser, im W. suspendiertes, frisch dargestelltes Magnesiahydrat, einige Tropfen Natronkalilauge. Eine Mischung dieser Bestandteile wurde in kleine Ballons von leicht schmelzbarem Glase mit lang ausgezogenem Halse gefüllt und während dreier Monate einer Temperatur von 550° ausgesetzt. Vor dem Zuschmelzen wurde der nicht aufgefüllte Teil der Ballons evakuiert.

Nach Beendigung des Versuches erwiesen sich die Wände des Ballons stark angegriffen, der Inhalt glich einem mißfarbenen Schlamme, in welchem schon mit unbewaffnetem Auge zahlreiche glänzende, fast schwarz gefärbte Kryställchen zu erkennen waren; unter dem Mikroskop sehen sie gelblichgrün aus; Säule u. Klinopinakoid herrschen vor, dazu kommt untergeordnet Orthopinakoid u. Klinodoma. Spaltbarkeit ist sehr unvollkommen; Auslöschung (001):(010) = 17°56′; optisch negativ; Pleochroismus nicht intensiv, blaugrün-gelbgrün. Mittlerer Brechungsexponent: 1,65; $\gamma - \alpha$ = 0,025; 2 V etwa 82°. D_{15}. 3,2452; chemische Zus.:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O (Glühv.)
42,35	8,11	7,91	10,11	14,33	13,21	2,18	1,87	0,91.

Als Neubildungsprodd. fanden sich überdies lichtgrünliche, anscheinend zu Pyroxen gehörige Kryställchen, farblose, isotrope Körnchen, wasserhelle Quarzkryställchen u. solche von mutmaßlich Adular. (Nach vorstehenden Daten, besonders über das krystallographisch-optische Verhalten, darf es nicht wohl bezweifelt werden, daß das dargestellte Mineral Hornblende ist, u. zwar anscheinend dieselbe blaugrüne Hornblende, welche gern sekundär entsteht. Doch wäre zu wünschen, daß der Vf. die Unterss. besonders über die chemische Zus. der künstlichen Hornblende wiederholte, u. auch exakte Wasserbestimmungen ausführte, da vorstehende Analyse mit der Zus. der Hornblenden nicht in Übereinstimmung zu bringende Molekularproportionen liefert. D. Ref.) (Cr. **112.** 677—79. [31/3.*].) SAUER.

G. Bukowski, *Geologische Aufnahmen in dem krystallinischen Gebiete von Mährisch-Schönberg.* Es sind ausschließlich krystalline Schiefer, welche diesen Teil der Sudeten aufbauen; die vom Vf. gewonnene Gliederung weicht von jener LIPOLD's und JOKELY's, welche grauen Gneiß, Phyllitgneiß und roten oder Granitgneiß als Repräsentanten dreier Gruppen unterschieden, in manchen Punkten ab, indem derselbe besonders auf grund ihrer Lagerungsverhältnisse die Komplexe der krystallinen Schiefer dieses Gebietes zerlegt in: 1. eine Biotitgneißgruppe, 2. eine Glimmerschiefer-

gruppe, 3. eine Hornblendegneifsgruppe. Die erste, ihrer Lagerung nach älteste Gruppe, besteht aus gewöhnlichem, streifig-lagenförmigem Biotitgneifs, der vielfach mit rotem Gneifs wechsellagert und in zum Teil mächtig entwickelten Granitgneifs, selbst in Granit übergeht. Vf. hält es nicht für möglich, dafs letzterer eruptiv sei. Die Glimmerschiefergruppe gliedert sich wiederum in zwei Stufen, eine untere, den Hauptkomplex ausmachende Stufe von äufsert feinschuppigem, phyllitähnlichem Quarzbiotitschiefer mit accessor. Epidot und wenig Feldspat, und in eine obere Stufe, der „Knotengneifse und Phyllite“. Diese Gneifse sind ausgeprägt schieferig und Augengneifse. Die Phyllite erweisen sich als Glimmerepidotschiefer. Der Epidot ist streifenweise angereichert, bisweilen treten rhomboedrische Carbonate, Rutil, Granat u. kohlige Substanz hinzu.

Untergeordnete Einlagerung in der Glimmerschiefergruppe bildet der Granatfels, welcher aufser Granat noch Quarz, Feldspat und Hornblende, diese meist in mikr. Individuen führt. Überaus bezeichnende Lagerungsverhältnisse stellen sich für die Biotitgneifsgruppe einerseits und die Glimmerschiefergruppe andererseits heraus, insofern als sich zwischen March und Tefs nachweisen läfst, dafs die Glimmerschiefer eine über die untere Gneifsgruppe übergreifende Decke, die hie u. da noch erhalten ist, gebildet haben müssen; Vf. denkt sich die Glimmerschiefer über die bereits früher für sich dislozierte Gneifsmasse übergefaltet. 3. Die Hornblendegneifsgruppe mit verschiedenartigen Gesteinen; die einen von diesen erinnern an „Tonalitgneifse“, auch sind sie gewöhnliche Hornblendeschiefer; in diese Zone fällt auch der Serpentinzug des Jockelsdorfer Baches zwischen Buschin u. Olleschan. Die mikroskopischen Unterss. wurden von Foullon ausgeführt. (Aus vorstehender Arbeit läfst sich bei aller Kürze der Ausführung noch eine andere Deutung der krystallinen Schieferformation dieser Gebiete herauslesen. Ref. wundert sich, dafs Vf. nicht, von den Graniten der Gneifsstufe ausgehend, etwaigen dynamometamorphen Umformungen derselben nachgespürt hat. Vielleicht finden sich auch noch einmal in der Schieferhülle dieses Gebietes kontaktmetamorphe Komplexe! Nicht unwahrscheinlich ist es, dafs die beschriebenen Granatgesteine in diese Kategorie gehören. Auch bei den eigentümlichen, zwischen den sogenannten Phylliten liegenden Knotengneifsen, die offenbar aufs intensivste umgewandelt sind, vermifst man jede Angabe über Mikrostruktur.

Untersuchungen, wie vorstehende über krystalline Schiefer, können nicht zu den modernen gezählt werden. Der in den krystallinen Schiefergebieten aufnehmende Geolog mufs gleichzeitig Petrograph sein, was aber beim Vf. nicht zutrifft. D. Ref.) (VWi. 1890. 323—34. [23/12.* 1890.].) Sauer.

M. Hunter u. **H. Rosenbusch**, *Über Monchiquit, ein kamptonitisches Ganggestein aus der Gefolgschaft der Eläolithsyenite.* Vorliegende Arbeit bringt einen weiteren Beitrag zu der von Rosenbusch selbst begründeten Systematik der Eruptivgesteine, welcher gleichzeitig geologische Erscheinungsform, Strukturverhältnisse und mineralchemischer Bestand zur Grundlage dienen. Durch diese Auffassung der Eruptivmassen, welche man die geologische Auffassung schlechthin nennen kann, ist aber in der Neuzeit der erste wichtige Schritt zur Begründung eines natürlichen Systemes der Eruptivgesteine gethan worden. Rosenbusch zerlegt dieselben bekanntlich in drei Kategorien: in Tiefengesteine, Ganggesteine und Ergufsgesteine, wobei unter Ganggesteinen nicht etwa die gelegentlich auch gangförmig auftretenden Ergufsgesteine, wie irrtümlich geschehen, zu verstehen sind, sondern solche Eruptivgesteine, die ausschliefslich gangförmig auftreten. Das nähere Studium gerade der letzteren Gesteine hat Rosenbusch zur Aufdeckung überaus interessanter Beziehungen derselben zu den Tiefengesteinen geführt. Nicht blofs sind es immer ganz bestimmte Ganggesteine, welche in Begleitung gewisser Tiefengesteine auftreten, sondern es zeichnen sich überdies die zu einer Gangformation gehörigen Gesteine durch eine

gewisse Gegensätzlichkeit in ihrer chemischen Zusammensetzung aus, indem jede dieser Gangformationen aus einerseits stark sauren, andererseits stark basischen Massen besteht. So konnten z. B. unterschieden werden: Aplit u. Minette (mit verschiedenen Varietäten) als eine charakteristische Gangformation gewisser Granite, Tinguait, Alnöit, Bostonit, Camptonit, Monchiquit als eine solche der Eläolithsyenite. Viele der hierher gehörigen Vorkommnisse von Ganggesteinen wurden in verschiedenen Gegenden erst infolge der von ROSENBUSCH ausgesprochenen Gesetzmäfsigkeiten aufgefunden und waren bisher vielfach übersehen. — Der unters. *Monchiquit* ist gewissermafsen als ein glasreicher Lamprophyr zu betrachten; derselbe stammt aus dem brasilianischen Eläolithsyenitgebiet u. bildet schmale, bis 40 cm mächtige, im Gneifs, jedoch zugleich in der Nähe des Eläolithsyenites aufsetzende Gänge bei Cabo Frio, in Einschnitten der Sa. Cruz-Bahn u. in der Serra de Tingúa. In einer gleichmäfsig dichten, schwärzlichen Grundmasse sind reichlicher oder spärlicher, selten bis 5 mm grofse Einsprenglinge von Augit, Hornblende, Glimmer und Olivin in überaus wechselnden Verhältnissen ausgeschieden. Neben mikroskopischen Individuen der genannten Mineralien enthält die Grundmasse reichliche farblose, mit Salzsäure gelatinierende Glasbasis, selten Feldspatleistchen. Erze, Apatit u. Olivin, sowie anscheinend auch Biotit sind nur als intratellurische Ausscheidungen vorhanden, Pyroxen u. Amphibol treten in zwei Generationen auf.

Indem zu Olivin u. Pyroxen, welche unter den porphyrischen Einsprenglingen stets vertreten sind, entweder Hornblende oder Biotit oder beide zugleich hinzutreten, entstehen drei, jedoch durch allmähliche Übergänge verbundene Varietäten der Monchiquite. Bisweilen wird Olivin u. damit zugleich Pyroxen häufiger, was im Habitus eine Annäherung an Basalt bedingt; beim Überwiegen von Glimmer, bez. Hornblende erinnert das Gestein mehr an einen Lamprophyr. D. schwankt von 2,723—3,077. Die Bauschanalyse ist unter 1. u. 1a. wiedergegeben; auffällig ist der hohe Wassergehalt, welcher nur der Glasbasis angehören kann. Dieselbe wurde für sich analysiert u. ergab 2. In seinem höheren Wassergehalte nähert sich das Glas demnach einem Pechstein. Die Hornblende ergab 3. (SiO_2 wegen nicht hinreichender Menge von Material aus dem Verluste berechnet.) Das Material der Analysen 1, 2, 3 stammt von der Sa. Cruz-Bahn, der Analyse des Pyroxen (4) wurde aus einem Monchiquit vom Rio do Ouro der Serra de Tingúa gewonnen, dessen Bauschanalyse 1a wiedergiebt.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	CO_2	D.
1.	46,48	0,99	16,16	6,17	6,09	4,02	7,35	5,85	3,08	4,27	0,45	2,723
1a.	43,74	2,80	14,82	2,40	7,52	6,98	10,81	3,08	2,90	2,94	1,50	2,914
2.	53,43	—	20,86	2,61	—	0,29	1,14	11,63	2,51	7,06	—	2,31
3.	35,76	—	26,48	14,48	2,80	11,07	2,94	1,49	3,37	1,61	—	3,265
4.	44,55	2,85	7,86	3,81	4,53[1]	12,71	20,84	1,29	0,49	—	—	—

[1] Dazu MnO = 0,38; zu 1a. P_2O_5 = 0,64; S = 0,10.

Analyse 1a wurde von P. JANNASCH ausgeführt, die übrigen von HUNTER. Über die einzelnen Mineralien ist noch folgendes zu bemerken: Der Glimmer ist Biotit; der braune Amphibol ist stark pleochroitisch (dunkelbraun-hellgelb) zur Querfläche verzwillingt, nicht selten zonar struiert mit dunklerem Kerne u. häufig derartig mit Pyroxen verwachsen, dafs beide Mineralien Prismenaxe u. Symmetrieebene gemeinsam haben. Pyroxen ist vorwiegend rötlichviolett, seltener farblos und das zwar nur in den zentralen Teilen der Pyroxene erster Generation. Auslöschungsschiefe über 40°. Bei Verwitterung der Augite entsteht viel Calcit, Eisenerz, etwas Opal; andere Sekrete sind Analcim und Natrolith. In chemischer Hinsicht zeigen diese Monchiquite in ihrem Verhältnis zu den Eläolithsyeniten dasselbe, was die Lamprophyre mit bezug auf die Granite, nämlich bei relativ hohem Alkaliengehalte

ein Anschwellen des Eisens, Kalkes und der Magnesia, Sinken von SiO_2 und Al_2O_3. Würde die Glasbasis der Monchiquite feldspätig krystallin erstarren, so könnte man diese Gesteine mit den Camptoniten vereinigen. (Tsch. **11.** 445—66. Heidelberg. 1890.) Sauer.

O. Lang, *Über die Individualität der Gesteine.* Indem der Vf. die anscheinend triviale, doch in Wahrheit schwer zu beantwortende Frage: Was ist ein Gestein? zu beantworten sucht, geht er von der Forderung aus, daſs es in erster Linie zum Wesen des Gesteines gehören müsse, daſs dasselbe das Produkt eines eigenen geologischen Bildungsvorganges sei, d. h. lediglich eines solchen Vorganges, welcher Gesteine produziere. Ein jeder solcher Vorgang, sei er einfach oder kompliziert, ist räumlich wie zeitlich begrenzt, und diesen Beschränkungen entsprechen die Grenzen seines Erzeugnisses, des Gesteines. Hiernach werden einerseits alle hydatogenen Gangbildungen (Erz- und andere Gänge) zum Range der Gesteine im engeren Sinne erhoben, andererseits alle metamorphen Gebilde aus der Reihe der selbständigen Gesteine gestrichen u. zu Faciesbildungen degradiert. Wie miſslich es ist, nach einem solchen Prinzip allein den Gesteinsbegriff festzustellen, ergiebt sich daraus, daſs z. B. die gewaltigen Massen der krystallinen Schiefer, weil diese metamorph, sei es aus Sedimenten, sei es durch Druckkräfte aus Eruptivgesteinen hervorgegangen sind, aufhören, selbständige Gesteine zu sein. (Tsch. **11.** 467—86.) Sauer.

H. Bäckström, *Über fremde Gesteinseinschlüsse in einigen skandinavischen Diabasen.* Die durch das Diabasmagma an den Einschlüssen hervorgebrachten Veränderungen sind teils rein mechanische (Zerspratzung u. Zerteilung durch Erhitzung), teils und zwar vorwiegend zugleich chemische, durch die kaustischen Wirkungen des Magmas hervorgerufene. Die dunklen Mineralien der Einschlüsse (Hornblende, Glimmer) haben der Auflösung den geringsten Widerstand dargeboten und sind oft vollkommen oder bis auf geringe Reste verschwunden; in situ hat sich bisweilen Magnetit, vielleicht auch Quarz ausgeschieden. Die Feldspäte (Orthoklas u. Plagioklas) sind bald nur äuſserlich rundlich weggeschmolzen, bald längs der Blätterdurchgänge beeinfluſst u. dadurch wie gekörnelt, endlich selbst offenbar vermittels der Risse, von innen heraus umgeschmolzen, wodurch sogenannte Lösungsräume entstanden, die sich später beim Erstarren des Magmas mit verschiedenen Mineralien anfüllten (z. B. mit neugebildetem Feldspat und Quarz). Die Wirkungen des Magmas auf den Quarz waren anscheinend nur randlich auflösende, so auch beim Granat, doch hier unter Ausscheidung von Magnetit. An den Rändern der Feldspateinschlüsse u. wohl auch an manchen der Quarzeinschlüsse hat sich zuweilen eine Aufwachsungszone von Plagioklas, bez. Quarz in übereinstimmender Orientierung mit dem ursprünglichen Korn abgeschieden; die um, bez. innerhalb dieser Einschlüsse auskrystallisierten Bestandteile sind naturgemäſs auch immer saurer als das weiter angrenzende unvermischte Diabasmagma. Vergleicht man nun alle die Einwirkungen mit jenen neovulkanischer Eruptivgesteine auf die fremden Einschlüsse, so zeigt sich, daſs im allgemeinen groſse Übereinstimmung besteht; Verschiedenheiten beruhen unter anderem darauf, daſs wir in den Quarzeinschlüssen der Diabase weder Glaseinschlüsse, noch Tridymit sich bilden sehen, und daſs auch die um die Einschlüsse sich ausscheidenden Mineralien relativ grobkörniger ausfallen als bei den neovulkanischen Erguſsgesteinen. (Schwed. Akad. der Wiss. 1890. **16.** 1—38. [17/9.*].) Sauer.

W. Salomon, *Geologische u. petrographische Studien am Monte Aviolo im italien. Anteil der Adamellogruppe.* Der 1200 qkm umfassende Adamellostock besteht aus einem Kern von Tonalit und einem Gürtel verschiedener Schichtgesteine, für welche zum groſsen Teil schon typische Eruptiv-Kontakterscheinungen nachgewiesen wurden; nur für den nordwestlichsten Tonalitpfeiler und die daran grenzenden Schiefer hatte man bisher noch keine genügenden Beobachtungen angestellt und war der Anschauung, daſs der Tonalit dort keine Umwandlungen hervorgerufen habe. Durch

vorstehende interessante Unters. des Vfs. ist dieselbe aber als irrig dargethan, denn auch in diesem Teile des Adamellostockes existiert eine Kontaktzone und dazu in solcher Ausbildung, dafs sie zu den schönsten ihrer Art zu rechnen und sicher auf der ganzen 14 km langen Strecke zwischen Passo Gallinera u. Val d'Avio vorhanden ist. — Die hier in Betracht kommenden Schiefergesteine kann man, soweit sie nicht verändert sind, in zwei verschieden alterige Gruppen zusammen fassen, jüngere Quarzphyllite und ältere Gneifse. Im Gebiete der Quarzphyllite des Val Moja tritt ein kleiner abgesonderter Stock zu Tage, welcher, ein hornblendefreier Quarzglimmerdiorit, sich von der Hauptmasse des Tonalits eben durch das konstante Fehlen der Hornblende unterscheidet. Die Phyllite dieses Gebietes sind z. T. glimmerreich, stark gestaucht, wechselnd zusammengesetzt, indem kohlenstoffhaltige biotit- oder granatführende Abänderungen, sowie Einlagerungen von Amphibolit oder Phyllitgneifs sich einstellen. Das jüngere Alter des kleinen Mojastockes ist sehr gut festzustellen; da man nicht blofs einen schönen Kontakthof, sondern auch das Eindringen von schmalen Apophysen in die Schiefer der Umgebung des Stockes nachweisen kann. Man kann unschwer zwei Zonen in dem Kontaktbereiche erkennen, eine äufsere Zone von „Ilmenitfleckschiefern", welche wenig verändert, hauptsächlich den Chlorit in Biotit umgewandelt und häufig zu Flocken um ein Ilmenitkorn angehäuft zeigen, und eine innere Zone der völlig veränderten Phyllite, welche gegenwärtig schieferige Andalusit-Glimmerfelse darstellen. Die gelegentlich mit den Phylliten wechsellagernden Quarzite zeigen, wie anderwärts, keine oder nur geringe Veränderungen. Die Andalusit-Glimmerfelse führen bisweilen Korund. Von im Kontaktgebiete liegenden Aktinolithschiefern ist es fraglich, ob dieselben als Prodd. der Metamorphose aufzufassen seien; wichtig ist das Vorkommen von Schiefereinschlüssen in der Eruptivmasse, die einmal kleine Brocken von Aktinolithschiefer und Amphibolit oder gröfsere Schollen eines Cordierit-Biotit-Quarzgesteines (mit etwas Plagioklas, Apatit u. Eisenerz) sind. — Ebenso sind die Kontakterscheinungen am Hauptstock über jeden Zweifel erhaben, derselbe beweist überdies seine spätere Entstehung durch Apophysen, welche er in die benachbarten Schiefer sendet, wie durch endogene Kontakterscheinungen, welche darauf beruhen, dafs in der Nähe der Schiefergrenze der Tonalit granatführend wird. Die älteren, in den Kontaktbereich tretenden Schiefergesteine bestehen aus muskovitreichen Gneifsen und quarzitischen Glimmerschiefern; dicht am Kontakt finden sich: Cordieritfelse mit richtungsloser Struktur, überaus reich an Cordierit, z. T. bis 70% davon enthaltend, daneben mit Andalusit, Biotit, Quarz, access. Plagioklas, Granat, Sillimanit, Titaneisen, Spinell, Korund, Zirkon, Pyrit, Apatit, weiterhin gneifsige Kontaktschiefer mit schon deutlicher schieferiger Struktur, eigentümlich faserigem, sekundärem Feldspat, Andalusit und Cordierit, Quarz, Biotit, Muscovit, Plagioklas, Turmalin, Granat, Spinell und entsprechend zusammengesetzte, durch Zurücktreten des Feldspates sich entwickelnde Glimmerschiefer. Nicht sicher festzustellen war, in welcher Beziehung die merkwürdigen Cordieritfelse zu den Gneifsen stehen. Fast möchte man angesichts der überaus abweichenden chemischen Zus. dieser Gesteine (Analyse unter 1) annehmen, dafs hier unmittelbar am Eruptivstocke nicht blofs Metamorphose durch molekulare Umlagerung, sondern auch gleichzeitig durch Substanzzufuhr erfolgte. Vf. ist allerdings anderer Ansicht, indem er eine schon ursprünglich verschiedene Zus. voraussetzt. Aufser den Massivgesteinen, dem Tonalit (hornblendereicher Quarzglimmerdiorit) u. dem reinen Quarzglimmerdiorit des Mojastockes gelang es, noch zahlreiche porphyrisch entwickelte Gangmassen aufzufinden, die petrographisch als Porphyrite zu bezeichnen sind, und zwar als Quarzglimmerporphyrite mit access. Hornblende, quarzarme bis quarzfreie Hornblende- oder Biotit-Hornblende-Porphyrite, endlich Augit- bezw. Uralitporphyrite. Die Hornblende ist lichtgrün, die Grundmasse dieser Porphyrite holokrystallin, Augit blassrötlich braun:

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Mn	K_2O	Na_2O	Glühverl.
1.	44,62	2,04	33,33	7,32	5,45	5,46	0,12	Sp.	0,68	0,53	1,47

ZDG. **24.** 450—553. Sauer.

Gräff, *Studien am Montblancmassiv.* Die früher von Favre und Gerlach an der Südostflanke des Massives vielfach beobachtete enge Verknüpfung von gewissen porphyrartigen Gesteinen einerseits, mit Protogin u. krystallinen Schiefern andererseits ist nach dem Vf. sicher vorhanden, ohne daſs jedoch von wirklichen Übergängen dieser drei Gesteine in einander die Rede sein könnte. Das porphyrartige Gestein ist ein zweifellos ursprünglich echter Quarzporphyr gewesen, der aber dynamisch u. chemisch so stark verändert wurde, besonders unter reichlicher Neubildung von Sericit, daſs aus ihm quarzglimmerschieferartige Gesteine hervorgingen. Der Protogin selbst ist als ein gepreſster Granit zu betrachten. Vf. schlieſst das insbesondere aus der Vergesellschaftung dieser Porphyre mit dem Granit, welche anzeige, daſs erstere als Facies des Protogins, d. h. Granit zu betrachten seien. (ZDG. **42.** 601—2.) Sauer.

W. Ramsay, *Geologische Beobachtungen auf der Halbinsel Kola.* Einer finnischen naturwissenschaftlichen Expedition, welche den inneren und östlichen Teil dieser am Eismeere gelegenen Halbinsel zu erforschen unternahm, war Vf. als Geolog zugeteilt; als solchem glückte es ihm, ein gewaltiges Nephelinsyenitmassiv im Innern von Kola am Lujavr zu entdecken. Die Reise ging von Kola nach Woroninsk u. Lujavr im Innern, sowie von Woroninsk in östlicher Richtung nach der Küste (Jokonsk); die Küste entlang nach Ponoj. In topographischer Hinsicht bilden die Tundren im westlichen Teile die höchsten Erhebungen (bis über 940 m), nach Osten hin erfolgt allmähliche Abflachung, doch ist der Abfall zur Küste noch verhältnismäſsig steil. Grundgebirge wiegt bei weitem vor, nur wird der geologische Untergrund oft auf weite Erstreckung durch mächtige Moränenablagerungen bedeckt, welche merkwürdigerweise im westlichen höheren Teile gröſsere Verbreitung besitzen als im niedrigeren östlichen. Schrammen im Untergrunde sind sie teils nordsüdlich, teils westöstlich gerichtet. Die krystallinen Schiefer der Halbinsel Kola stellen senkrecht aufgerichtete oder steil einfallende WNW bis OSO streichende Komplexe dar und bestehen z. T. aus geschieferten Eruptivgesteinen, aus grauem u. rotem Gneiſsgranit (Kolafjord, innerer Teil der Halbinsel, Jokonsk, Ponoj) und hornblendeführendem Gabbro (kildinsche Tundren) oder sind eigentliche krystalline Schiefer, nämlich feinschieferige granatreiche Gneiſse (Kolafjord), Hornblendegneiſse, Hornblende- und Glimmerschiefer, Chloritschiefer, welche vielfach mit den geschieferten Eruptivgesteinen abwechseln und gelegentlich in diesen als Bruchstücke eingeschlossen erscheinen. Bei Ponoj wurde ein 3 m mächtiges Lager von stark gepreſstem Quarz-Calcitgestein im Granitgneiſs eingeschaltet erkannt. Jüngere, nahezu horizontal gelagerte Komplexe von weiſsem und rotem Sandstein, Thonschiefer und Dolomit, wahrscheinlich devonischen Alters, setzen die der Kolamündung vorgelagerte Kildininsel zusammen und finden sich überdies in Überresten im südöstlichen Küstengebiete. Groſse Areale im Innern der Insel (Lujavr-urt, Lovosersk Tundren, Chibinä) mit Erhebungen bis zu 970 m werden von überaus interessanten Gesteinsmassen eingenommen, nämlich von Nephelinsyeniten und eng mit diesen verknüpften Diabasporphyriten. Die ersteren bestehen vorwiegend aus dem normal mittelkörnigen Hauptgestein, aus gelegentlich überaus grobkörnigen oder an der Grenze des Massives aus feinkörnig-porphyrischen Varietäten; ihre Bestandteile sind: Tafeln von Mikroklinperthit, leistenförmige, z. T. korrodierte Oligoklasalbite, 2—3 mm groſse Nephelinkörner, teils idiomorphe, teils allotriomorphe Sodalithe, Ägirin, Arfvedsonit, sehr häufiger Eudialit, (D. 2,849) Ainigmatit, sekundärer Natrolith; merkwürdigerweise scheinen Titanit, Apatit und Erze zu fehlen. Der Ägirin besitzt D. 3,51 u. die nachfolgende chemische Zus.:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MnO	MgO	Na_2O	K_2O	Glühverluste
51,82	0,60	21,02	8,14	3,01	1,00	1,47	11,87	0,85	0,54

Überdies konnte eine Anzahl, wahrscheinlich neuer Mineralien im Nephelinsyenit nachgewiesen werden, deren exakte Unters. durch Mangel an Gesteinsmaterial gehindert wurde. Der im Nephelinsyenit teils in Lagern, teils in Gängen auftretende Diabasporphyrit enthält in einer dichten mikrolithenreichen Augit-Plagiaklasgrundmasse die gleichen Mineralien in Einsprenglingen. (Fenia **3.** Heft 7. 1—52. Helsingfors 1890.) SAUER.

P. Termier, *Andesittuffe in dem Flysch von La Clusaz* (Haute-Savoie). Die auf Nummulitenkalke dieses Gebietes folgenden Nagelfluhmassen zeigen lokal eine überaus auffällige Abweichung in ihrer Zus. insofern, als die Gerölle aus Quarz und Augit-Plagioklasgesteinen bestehen und von einem graugrünen Cement verkittet werden. Das Eruptivgestein besteht aus: Magnetit, Titaneisen, seltenem Olivin, Augit, Labrador, einer von Oligoklas- und Augitmikrolithen gebildeten Grundmasse und gelbgrünen serpentinösen Zersetzungsprodd. u. Calcit. Der Augit ist im Dünnschliff farblos, häufig verzwillingt, die grofsen Labradorkrystalle überaus zahlreich u. mit Glaseinschlüssen versehen. Die Tuffmasse selbst setzt sich zum grofsen Teil aus gelbgrüner Thonsubstanz zusammen und führt regellos verteilte, bisweilen deutlich gerollte Fragmente von Feldspat, überdies an fremden Material: Körner von Quarz oder Quarzit, quarzitischem u. hornblendeführendem Glimmerschiefer, dichtem Kalk mit Korallenspuren, endlich kleine Gerölle eines ausgezeichnet ophitischen Diorites. (Diese Mitteilung bezieht sich auf den schon durch STUDER, Geologie der Schweiz II. **1853**, als dioritischen Tuff bezeichneten sogenannten Taveyannaz-Sandstein, den C. SCHMIDT in Basel vor 4 Jahren bereits genau untersucht hat. Die Resultate des letzteren Forschers stimmen mit den von TERMIER erhaltenen gut überein. Nur fand SCHMIDT noch etwas Hornblende u. Biotit. Übrigens wird mit Bezug auf die Ausdehnung bereits von STUDER erwähnt, dafs sich diese dem Eocän eingeschalteten Tuffmassen von Andesit, oder wie man will Diabas, auf der ganzen Strecke von Grenoble bis zum Sentis vorfinden. Der Ref.) (Cr. **112.** 747—49. [6/4.*.]) SAUER.

Robert Sachsse und **Arthur Becker,** *Einige Löfse des Königreichs Sachsen.* Vff. haben 26 Löfsproben, aus den verschiedensten Teilen Sachsens stammend, auf ihre mechanische und chemische Beschaffenheit, sowie auf ihre Absorptionsverhältnisse gegen Kali, Phosphorsäure und Ammoniak untersucht. (LVSt. **38.** 411—33.) SACHSSE.

Nik. Saytzeff, *Analyse des Schwefelwassers aus der Alexejeff-Quelle bei Samara.* Nachdem die geologischen Verhältnisse der Umgebung bereits 1867 von **P. V. Eremejeff** untersucht worden waren, unternahm Vf. jetzt die chem. Unters. der seit langem zu Heilzwecken dienenden Quelle an eingesandtem W. Die Zus. ergab sich für 10 000 Gewtle. W. also: 0,1905 Cl, 0,1387 SiO_2, 0,1083 Fe_2O_3, 9,8819 SO_3, 7,1191 CaO, 0,4184 MgO, 0,08411 K_2O, 0,5328 Na_2O, 0,1354 H_2S, 0,0654 S_2O_2 (= 0,1036 $Na_2S_2O_3$), 1,1264 CO_2; auf die näheren Bestandteile berechnet: 0,1556 K_2SO_4, 1,1302 Na_2SO_4, 0,1036 $Na_2S_2O_3$, 13,5843 $CaSO_4$, 2,7287 $CaCO_3$, 1,7706 $MgSO_4$, 0,2550 $MgCl_2$, 0,1387 SiO_2, Fe_2O_3 0,1083, H_2S 0,1354. (Ž. **22.** I. 519—22. Kasan, SAYTZEFF's Univ.-Lab. [1(13)/11.*].) JANEČEK.

W. Sonne u. **A. Rücker,** *Untersuchung neu erschlossener Mineralquellen des Soolbades Salzhausen.* Vor einigen Jahren wurden neu gefafst die „*Eisenquelle*“ u. die „*Schwefelquelle*“. Erstere ist einerseits eine NaCl-LiCl-Quelle, andererseits eine alkalisch-erdige Quelle u. besonders reich an LiCl u. freier CO_2; letztere teilt mit den übrigen Salzhäuser Quellen den hohen Gehalt an NaCl, $MgCl_2$ und $CaCO_3$ und besitzt etwas mehr als $^1/_3$ des Gehaltes der Eisenquelle an LiCl und grofse Mengen freies H_2S. — In 1 l sind enthalten:

	Eisenquelle	Schwefelquelle
NaCl	6,4984 g	3,9405 g
NaBr	0,0021 „	0,0016 „
KCl	0,2192 „	0,4969 „
K_2SO_4	0,1437 „	—
LiCl	**0,0148** „	0,0057 „
$CaSO_4$	0,3928 „	0,1850 „
$Fe_2(SO_4)_3$	0,0042 „	—
$CaCO_3$	0,3597 „	0,4866 „
$MgCO_3$	0,0464 „	0,0687 „
$MgCl_2$	0,3732 „	0,4162 „
$FeCO_3$	0,0087 „	0,0034 „
SiO_2	0,0115 „	0,0120 „
Sa. der festen Bestandteile:	8,0747 g	5,6166 g
H_2S	—	0,0259 „
Dicarbonat-CO_2	0,1858 „	0,2514 „
Freie CO_2	**0,4028** „	—
Sa. aller Bestandteile: . .	8,6633 g	5,8939 g

LiCl enthalten Milligramm im Liter: die Eisenquelle in Salzhausen 14,8, der große Sprudel in Bad Nauheim 49, die Elisabethenquelle in Hamburg 22, die Kaiser-Friedrichs-Quelle in Offenbach a. M. 14,4, die Elisenquelle in Kreuznach 10 u. der Kochbrunnen in Wiesbaden 0,2. H_2S enthalten Kubikzentimeter im Liter: die Schwefelquelle in Salzhausen 17,82, die Schwefelquelle in Stachelberg 48,3, die Schwefelquelle in Baden b. Wien 2,56 und der Stahlbrunnen in Schwalbach 0,085. (ZAng. 1891. 212—16. Darmstadt. Großherzogl. Hess. chem. Prüfungs- u. Auskunftsstat. f. d. Gewerbe.) HEFELMANN.

Carl von Than, *Die chemische Konstitution der Mineralwässer und die Vergleichung derselben.* Bei der Analyse eines Mineralwassers giebt man gewöhnlich nicht den Gehalt an den verschiedenen Metallen, Sulfatrest, Chlor etc. an, sondern die Menge der einzelnen Salze, die man aus den Metall- u. Säureradikalen mit mehr oder weniger Willkür kombiniert; anstatt der unmittelbaren Versuchsresultate erfährt man sie je nach der Auffassung des Analytikers modifiziert, was für Laien irreführend werden kann, so daß Vf., wie schon früher (1864) von ihm geschehen, dringend für Mitteilung der Anzahl Gramme Na, Mg, SO_4, Cl etc. plaidiert, welche die Analyse ergeben hat, u. welche an den neuen Errungenschaften der physikalischen Chemie, nämlich der Theorie der Lsgg. von VAN'T HOFF u. ARRHENIUS, eine sichere theoretische Stütze findet. Vf. giebt von jener eine eingehende u. sehr anziehende Darst. (vgl. Übersicht **89**. II. 273; **90**. I. 65. 145); im Sinne derselben sind bekanntlich die in so verdünnten Lsgg., wie die Mineralwässer es sind, enthaltenen Salze sehr weitgehend in die freien Ionen dissociiert u. Vf. betont besonders die Bedeutung, welche die Ggw. einer gewissen Salzmenge im Organismus besitzt u. offenbar den mächtigen elektrischen Ladungen der freien Ionen zuzuschreiben ist. „In dieser Beleuchtung erschließen sich großartige Gebiete für die biologische Forschung, denn hiermit beginnen wir die große Bedeutung der anorganischen Salze in dem Chemismus des Organismus zu ahnen." Vermutlich wird man auch den sogenannten „Brunnengeist" einst auf die elektrischen Ladungen der dissociierten Salze zurückführen. Jedenfalls empfiehlt es sich schon heute, die neuen Methoden zur Untersuchung der Lösungen, insbesondere die Messung ihres Gefrierpunktes und ihrer elektrischen Leitfähigkeit, auf die Untersuchung der Mineralwässer zu übertragen, um einerseits den Grad der Dissociation zu ermitteln und so zu einem Einblick in die wirkliche Konstitution der gel. Salze zu gelangen u. andererseits um die Re-

sultate der Analysen sowie etwaige Veränderung der Wässer bequem kontrollieren zu können.

Am Schlusse der Abhandlung findet sich eine Zusammenstellung der Analysen von 74 Mineralwässern, welche nach dem oben mitgeteilten Prinzip vom Vf. umgerechnet ist u. nach folgender Klassifizierung erfolgt. Es werde gesetzt die Summe der Äquivalente der Alkalimetalle:

$$K + Na + Li + \ldots = M'.$$

Die Summe der Äquivalente der Erdmetalle:

$$\tfrac{1}{2}Ca + \tfrac{1}{2}Mg + \tfrac{1}{2}Sr + \tfrac{1}{2}Fe + \tfrac{1}{2}Mn + \ldots = \tfrac{1}{2}M'',$$

u. die Summe der Äquivalente der Säurereste außer jenen der Dicarbonate.

$$Cl + J + \tfrac{1}{2}SO_4 + BO_2 + \tfrac{1}{2}PO_4 + \tfrac{1}{2}SiO_3 + \ldots = A.$$

Dann unterscheidet Vf.:

I. *Alkalische Säuerlinge.* Charakter: $HCO_3 > A$ u. $M'' > \tfrac{1}{2}M'$. Hierzu gehören in der Reihenfolge, welche der Abnahme der Alkaliäquivalente entspricht: 1. Szolyva, 2. Preblau, 3. Harsfalva, 4. Krondorf, 5. Gießhübl, 6. Parad-Csevicze, 7. Neuenahr.

II. *Erdige Säuerlinge.* Charakter: $HCO_3 > A$ u. $\tfrac{1}{2}M'' > M'$. Hierzu gehören in der Reihenfolge, welche der Zunahme der Äquivalente der Erden cet. par. der Zunahme der Eisenäquivalente entspricht: 1. Nemet-Keresztur (Deutsch-Kreutz), 2. Szinnyl-Lipócz (Salvator), 3. Borszék, 4. Lubló, 5. Véghles, 6. Moha (Agnesquelle), 7. Parád (Clarisse), 8. Gleichenberg (Clausenquelle).

III. *Eisensäuerlinge.* Charakter: $\tfrac{1}{2}Fe > 1$, die absolute Menge Fe mindestens 0,02 g u. $HCO_3 > A$. Hierzu gehören nach der Abnahme der $\tfrac{1}{2}$ Fl.-Äquivalente u. der Zunahme von A. geordnet: 1. Szliács (Josefsquelle), 2. Elöpatak, 3. Buziás (Josefsquelle), 4. Langenschwalbach, 5. Pyrmont, 6. Bártfa. 7. Rank-Herlein, 8. Visk-Várhegy.

IV. *Salzhaltige Säuerlinge.* Außer dem Charakter der Säuerlinge $Cl > \tfrac{1}{2}SO_4$, deren Summe mindestens 30 %, beträgt, außerdem $M' > \tfrac{1}{2}M''$. Reihenfolge nach der Abnahme des Cl: 1. Kissingen (Rákoczy), 2. Kissingen (Maxbrunnen), 3. Niederselters, 4. Luhatschowitz (Vincentquelle), 5. Luhatschowitz (Amandi), 6. Gleichenberg (Konstantinquelle), 7. Szántó, 8. Tarcsa.

V. *Sulfathaltige Säuerlinge.* Außer dem Charakter der Säuerlinge $\tfrac{1}{2}SO_4 > Cl$. Reihenfolge nach der Abnahme der Sulfatäquivalente und der Alkaliäquivalente: 1. Franzensbad (Franzensquelle), 2. Franzensbad (Salzquelle), 3. Marienbad (Kreuzbrunnen), 4. Marienbad (Ferdinandsquelle), 5. Balaton-Füred, 6. Rohitsch (Tempelquelle), 7. Koritnicza (Franz-Josef). Übergänge zu den Bitterwässern: Koritnicza u. Rohitsch.

VI. *Alkalische Dicarbonatwässer.* Charakter: Wie jener der alkalischen Säuerlinge, also $HCO_3 > A$ u. $M' > \tfrac{1}{2}M''$, die Äquivalente der freien CO_2 betragen aber weniger als die Hälfte der HCO_3-Äquivalente. Reihenfolge nach der Abnahme der Alkaliäquivalente und der Dicarbonatäquivalente: 1. Bilin, 2. Vichy (Celest), 3. Vichy (Grandquelle), 4. Luhi (Margit), 5. Czigelka, 6. Bikszád, 7. Palics.

VII. *Bitterwässer.* Charakter: Die Sulfatäquivalente überwiegen bedeutend jene der Summe der anderen Säurereste, HCO_3 sehr wenig. Die absolute Menge gel. Salze sehr groß. Nach der Reihenfolge der Sulfatäquivalente u. Abnahme der Na + Mg-Äquivalente: 1. Budapest (Hunyadi János); 2. Budapest (Franz-Josef); 3. Püllna; 4. Budapest (Deák Ferencz); 5. Saidschütz; 6. Budapest (Rákoczy); 7. Alsó-Alap; 8. Friedrichshall.

VIII. *Haloidwässer.* Charakter. Die Cl-Äquivalente überwiegen die der übrigen Säurereste, das Äquivalent des Na die der Summe der übrigen Metalle, J + Br-

Äquivalente >0,2‰. Reihenfolge nach der Abnahme der J- u. Br-Äquivalente: 1. Heilbronn; 2. Csiz (neue Quelle); 3. Hall; 4. Csiz (alte Quelle); 5. Kreuznach; 6. Szobráncz.

IX. *Thermalquellen.* Charakter: Temperatur höher als 24°; Summe der gelösten Teile gering. a. Alkalische u. salzige Thermen: 1. Ems (Kesselbrunnen); 2. Ems (Felsenquelle); 3. Lippik. b. Alkalische u. Sulfatthermen: 1. Karlsbad (Schloſsbrunnen); 2. Karlsbad (Mühlbrunnen). c. Eisenthermen: 1. Vichnye; 2. Szliács (Spiegelquelle). d. Schwefelthermen: 1. Pöstyén; 2. Harkány; 3. Budapest (Stadtwäldchen); 4. Budapest (Margareteninsel); 5. Herkules (Szapáryquelle); 6. Herkules (Sajosquelle). e. Gemischte Thermen: 1. Herkulesquelle; 2. Stubnya. Die Analysen der oben aufgeführten Quellen sind in einer groſsen Anzahl Tabellen niedergelegt. (Tsch. **11.** 487—535. Sep.-Abdr. vom Vf.) NERNST.

Patente.

A. Leonhardt & Co., Mühlheim, Hessen. *Darstellung eines Mononitrosodioxynaphtalins.* Das Dioxynaphtalin vom F. 186° (erhalten aus α-Naphtalindisulfosäure oder β-Naphtolsulfosäure F durch Schmelzen mit Alkali) liefert bei der Behandlung mit salpetriger Säure oder mit Alkylnitrit in alkoh. Lösung ein Mononitrosodioxynaphtalin, welches mit Eisenbeize auf Wolle sehr reine hellgrüne, vollkommen echte Färbungen hervorbringt. (Pbl. **12.** 120. DRP. 55 204. 27/10. 89.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin. *Darstellung von Benzenylamidothiophenol u. seinen Homologen.* 1 Mol. Benzylanilin wird mit 3 At. Schwefel auf 180—210° so lange erhitzt, als noch Schwefelwasserstoff entweicht. Das entstandene Benzenylamidothiophenol wird durch Rektifikation der Reaktionsmasse unter gewöhnlichem oder besser unter vermindertem Drucke gereinigt, oder man kocht die Reaktionsmasse mit Salzsäure aus u. zerlegt das salzsaure Salz mit W. u. reinigt die Base durch Krystallisation. Das so erhaltene Benzenylamidothiophenol schmilzt bei 114°. — In gleicher Weise wird aus dem Benzyl-p-toluidin u. Benzyl-m-xylidin das bei 120—123° schmelzende Benzenylamidothio-p-methylphenol, bez. das bei 34° schmelzende Benzenylamidothiodimethylphenol gewonnen. (Pbl. **12.** 120. DRP. 55 222. 27/8. 89.)

Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. *Darstellung von wasserlöslichem naphtalinhaltigen Indulin.* Dimethylamidobenzol-azo-α-naphtylaminchlorhydrat wird mit der gleichen Menge Dimethyl-p-phenylendiamin unter Zusatz von Benzoësäure mehrere Stunden lang auf 150—170° erhitzt. Hierauf trägt man das erhaltene Prod. in W. ein, übersättigt mit Natronlauge und kocht auf. Die abgeschiedene Farbbase wird nach dem Auswaschen in verdünnter Salzsäure gelöst u. die Lsg. zur Trockne verdampft. (Pbl. **12.** 120. DRP. 55 216. 12/6. 90.)

Notizen.

C. O. Weber, *Beiträge zur Technik der Chrompigmente.* (D. **279.** 210—13 u. 232—35.)

S. Deutsch, *Das Vorkommen und die bergmännische Gewinnung des Erdwachses in Boryslaw-Wolanka in Galizien.* (Ö. **39.** 25—30.)

S. Deutsch, *Das Vorkommen und die bergmännische Gewinnung des Erdwachses in Boryslaw-Wolanka in Galizien.* (Ö. **39.** 40—43. 49—55.)

Schluſs der Redaktion: den 5. Mai 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band I. | No. 22. | 27. Mai.

Allgemeine und physikalische Chemie.

B. C. Damien, *Veränderung des Schmelzpunktes mit dem Drucke.* Die untersuchten Substanzen waren Walrat, Paraffin, Wachs, Naphtalin, Mononitronaphtalin, p-Toluidin, Diphenylamin und Naphtylamin. Die Resultate der Verss. lassen sich durch die Formel (1) $t = t_0 + a\,(p-1) - b\,(p-1)^2$ darstellen, in welcher t_0 u. t die F. unter dem Drucke 1 Atm. und p-Atm. bedeuten. Für Walrat wird diese Formel:

$$t = 48{,}10^{\circ} + 0{,}022\,034\,(p-1) - 0{,}000\,016\,6\,(p-1)^2.$$

Die Koeffizienten a u. b für die anderen Verbb. sind:

	a	b
Paraffin	0,029 776	0,000 052 3
Wachs	0,020 523	0,000 013 0
Naphtalin	0,035 840	0,000 015 5
Mononitronaphtalin . . .	0,021 056	0,000 061 0
p-Toluidin	0,014 215	0,000 043 0
Diphenylamin	0,024 156	0,000 085 0
Naphtylamin	0,017 012	0,000 103 0

Die parabolische Form der Gleichung (1) führt zu wichtigen Folgerungen, die sich zum Teil durch den Vers. bestätigen lassen. Man hat:

$$\frac{dt}{dp} = a - 26\,(p-1),$$

folglich ist für einen Druck p_c, der durch die Gleichung:

$$p_c - 1 = \frac{a}{26}$$

gegeben ist: $\frac{dt}{dp}$ = Null. Berücksichtigt man andererseits die Formel von James Thomson, so sieht man: daſs 1. für Drucke, die geringer als p_c sind, $\frac{dt}{dp}$ positiv ist. Das spezifische Vol. des festen Körpers ist geringer als das der Fl., der Druck erhöht den F. Das ist der Fall bei Paraffin, Walrat etc.; daſs 2. für den Druck p_c der Quotient $\frac{dt}{dp} = 0$ wird, die spez. Volume sind dieselben im festen u. im flüss. Zustande. Daſs 3. für Drucke, die höher als p_c sind, $\frac{dt}{dp}$ negativ wird. Die Substanz vermindert ihr Vol. beim Schmelzen, der Druck erniedrigt den F. Dies ist der Fall beim Eis.

Je nach dem Teile der Kurve, welche in Betracht kommt, kann ein u. derselbe Körper die beiden Typen, Walrat oder Eis, darbieten, welche man als verschieden betrachtete. Für die vier ersten Verbb. ist die experimentelle Bestätigung dieser Folgerungen unmöglich, denn man hat p_c für:

Walrat	664,6 Atm.	Wachs	790,3 Atm.
Paraffin	285,6 „	Naphtalin	1157,1 „

Für die folgenden drei Verbb. hat man für p_c 175 Atm., 166 Atm. und 143 Atm. Da die Messungen bis ungefähr 190 Atm. gemacht worden waren, so war die Bestätigung leicht und fiel auch so befriedigend wie möglich aus. Eine noch vollständigere Bestätigung erlaubt aber das Naphtylamin. Die allgemeine Formel ergiebt $t = t_0$ für $p' = \frac{a}{b} + 1$, alsdann ist der Fall derselbe wie bei dem atmosphärischen Drucke. Darüber hinaus ist der F. geringer als bei t_0. Nach der Formel hat man $p_c = 83{,}5$ Atm. und $p' = 166$ Atm. Gefunden wurde:

p	t berechnet	t gefunden
1	—	49,75
62	50,404	50,487
81	50,451	50,543
93	50,443	50,326
143	50,033	50,012
166	49,752	49,834
173	49,629	49,646

(Cr. **112**. 785—88. [13/4.*].) Sachsse.

Berthelot, *Zur Geschichte der Chemie im Mittelalter*. Die Mitteilungen, welche Verf. bereits in anderen Journalen veröffentlicht hat, und von welchen er hier nur einen kurzen Auszug giebt, betreffen: 1. die hydrostatische Wage. Der Apparat ist bei den lateinischen Schriftstellern des vierten u. fünften Jahrhunderts unserer Zeitrechnung beschrieben, u. sein Gebrauch hat bei den Goldschmieden des Mittelalters bei der Analyse von Gold- u. Silberlegierungen niemals aufgehört. 2. Verschiedene Rezepte über Gold- u. Silberlegierungen aus der Zeit des römischen Reiches u. des Mittelalters. Solche Anweisungen befinden sich im Papyrus von Theben, (Museum von Leyden) und in Schriften alter griechischer Autoren, welche Vf. übersetzt hat. Die darin enthaltenen Vorschriften haben sich durch Tradition bis ins 12. u. 13. Jahrhundert fortgepflanzt, wo man sie in den lateinischen Schriften der Alchymisten wieder findet. 3. Studien, welche Vf. angestellt hat, um den Zusammenhang zwischen den alten griechischen Alchymisten des Orients mit den lateinischen Alchymisten des Occidents nachzuweisen, welcher durch die Araber vermittelt worden ist. (BPar. [3.] **5**. 576—79. 20/4.) Sachsse.

L. Pigeon, *Kalorimetrische Untersuchung des Platinchlorids und seiner Verbindungen*. Die Wärme, welche sich bei Lsg. eines Mol. PCl_4 in W. von 18° entwickelt, beträgt 19,58 Cal. Nach früheren Unterss. (**90**. I. 517) ist:

$$Pt + Cl_4 = PtCl_4 \text{ fest} \quad \dots\dots\dots \quad +59{,}82 \text{ Cal.}$$

Man hat also:

$$Pt + Cl_4 + Aq = PtCl_4 \text{ gelöst} \quad \dots\dots \quad +79{,}40 \text{ Cal.}$$

Das krystallisierte Hydrat $PtCl_4.4H_2O$ löst sich in W. unter schwacher Wärmeabsorption:

$$PtCl_4.4H_2O + Aq = PtCl_4 \text{ gelöst} \quad \dots \quad -1{,}74 \text{ Cal.}$$

Vergleicht man diese Zahl mit der, welche die Lsg. des wasserfreien Salzes giebt, so ist:

$$PtCl_4 \text{ fest} + 4H_2O \text{ flüssig} = PtCl_4.4H_2O \text{ fest} + 21{,}32 \text{ Cal.}$$

Läfst man 1 Mol. Platinchlorid auf 2 Mol. HCl oder eines Alkalichlorids im gelösten Zustande einwirken, so erhält man nach Thomsen dieselbe Wärmeentwickelung, wenn das Prod. der Rk. ebenfalls gelöst ist. Dieses Resultat wurde aus der Betrachtung abgeleitet, dafs die Chloroplatinsäure, $PtCl_4.2HCl.6H_2O$, zur Sättigung 2 Mol. Natron braucht, wie die Chlorwasserstoffsäure, welche sie enthält. Die ent-

wickelte Wärme ist dann in beiden Fällen dieselbe. Am Kalorimeter kann man direkt feststellen, dafs die entwickelte Wärme dieselbe ist, wenn man das Na-Chloroplatinat oder das K-Chloroplatinat durch Kobalt reduziert. Man findet so:

$Pt + Cl_4 + 2NaCl$ gelöst $= PtCl_4.2NaCl$ gelost . . . $+85{,}09$ Cal.
$Pt + Cl_4 + 2KCl$ gelöst $= PtCl_4.2KCl$ gelöst . . . . $+83{,}33$ Cal.

und folglich:

$PtCl_4 + 2NaCl$ gelöst $= PtCl_4.2NaCl$ gelöst . . . . $+25{,}29$ Cal.
$PtCl_4 + 2KCl$ gelöst $= PtCl_4.2KCl$ gelöst . . . . . $+23{,}53$ Cal.

Andererseits hat man:

$PtCl_4 + 2HCl$ gelöst $= PtCl_4.2HCl$ gelöst . . . . . $+24{,}8$ Cal.

Stellt man das Platinchloridhydrat nach der Methode von NORTON (71. 67) dar, so ist die Fl. nach der Mischung anfangs farblos u. frei von Silber u. Platin. Sie enthält einen Nd., den man als Silberchloroplatinat ansehen mufs. Diese Rk. entwickelt im Kalorimeter 14,33 Cal. Man hann daraus schliefsen, dafs die Verb. von Platinchlorid mit Silberchlorid 7,42 Cal. entwickeln würde. Dieser anfängliche Zustand der Fl. ändert sich später. Namentlich wenn man erhitzt, wird der Nd. hell, die anfangs farblose Fl. dagegen gelb. Die Rk. erklärt sich durch die Thatsache, dafs die Verb. von Platinchlorid mit W. eine sehr beträchtliche Wärmemenge entwickelt, so dafs man hat:

$PtCl_4.2AgCl + Aq = PtCl_4.Aq + 2AgCl$ . . . . $+12{,}16$ Cal.

Eine Rk., die stark exothermisch ist. (Cr. 112. 791—93. [13/4.*].) SACHSSE.

Berthelot, *Kalorimetrische Untersuchungen.* 1. *Asparaginsäure:*

$C_4H_7NO_4$ (133 g) + 50 l W. . . . . $-7{,}25$ Cal.

Bei Zusatz von:

$NaHO_2$ (1 Äq. = 2 l) wird entwickelt . . . . . $+13{,}0$ Cal.
Ein zweites Äq. $NaHO_2$ . . . . $+3{,}5$ Cal.
Ein drittes Äq. . . . . 0,0 Cal.

Hieraus folgt, dafs die zweite Basizität der Asparaginsäure der ersten nicht äquivalent ist. Bei der Amidoessigsäure ist die Neutralisationswärme + 2,9 Cal., sehr ähnlich der auf die zweite Basizität der zweibasischen Asparaginsäure bezüglichen Zahl (+ 3,5). Die zusammengesetzte Funktion (als Säure und als Base) hat also Einflufs auf die Säurenatur der Verb.

2. *Malonylchlorid*:

$C_6H_2O_4Cl_2 + 2H_2O_2$ + Wasser $= C_6H_4O_8$ verd. + 2HCl verd. . . $+44{,}5$ Cal.
$C_6H_2O_4Cl_2 + 4(NaOHO)$ verd. $= C_6H_2Na_2O_8$ verd. + 2NaCl verd. . $+99{,}7$ Cal.

Zieht man die Neutralisationswärme der Malonsäure (+ 27,1) u. der Salzsäure (+ 28,4) von diesem Wärmewert ab, so bleibt 44,2 Cal., ein Wert, der mit dem vorigen übereinstimmt, zum Beweis, dafs die Einw. des W. auf das Malonylchlorid sofort eintritt. Die auf das Malonylchlorid bezügliche Zahl ist nahezu die doppelte von der, welcher der Zers. des Acetylchlorides durch W. (+ 23,3 Cal.) entspricht. Das Butyrylchlorid hat Louginine + 21,7 Cal. ergeben. Aus den obigen Zahlen folgt ferner:

$C_6H_2O_4Cl_2$ flüssig $+ 2H_2O_2$ flüssig $= C_6H_4O_8$ kryst. + 2HCl Gas . $+14{,}2$ Cal.

3. *Bildung der isomeren löslichen und unlöslichen Tartrate.* Mischt man eine Lsg. von gewöhnlichem Natriumrechtstartrat mit Chlorcalcium, so bildet sich nicht sofort ein Nd., obwohl eine Wärmeentwickelung zu bemerken ist, welche für einen gewissen Austausch der Basen in der Fl. spricht. Nach einigen Minuten erfolgt

dann der Nd. mit einer neuen beträchtlichen Entwickelung von Wärme. Man kann diesen Nd. sofort hervorrufen, wenn man einige Krystalle fertigen Tartrats hineinwirft. Die Messungen ergaben:

$C_8H_4Na_2O_{12}$ (1 Mol. = 12 l) + 2CaCl (1 Äq. = 2 l) bei 10,4°.
Sofortige Wirkung ohne Nd. . . . . + 0,98 Cal.
Darauffolgender Nd. von Ca-Tartrat . . . . . + 2,68 Cal.

Das Linkstartrat giebt genau dieselben Erscheinungen mit identischen Wärmeentwickelungen. Mischt man zuerst die beiden Rechts- u. Linkstartrate zu gleichen Äq., so erhält man kaum wahrnehmbare Wärmeerscheinungen. Setzt man das Chlorcalcium hinzu, so beginnt die Fällung des Paratartrates sofort, aber die ganze Wärme entwickelt sich nicht augenblicklich. Die in den ersten Augenblicken für 2CaCl beobachtete Wärme ist + 2,20 Cal., die sich dann auf + 6,3 Cal. erhöht. Die Neutralisationswärme der vier isomeren Weinsäuren durch Natron wurde gleich gefunden, + 12,7 Cal. für 1 Äq. Natron unter gleichen Bedingungen der Temperatur u. Konzentration. Die direkte Lsg. des Na-Salzes der Paraweinsäure giebt bei der Fällung mit $CaCl_2$ ebenfalls + 6,2 Cal., im Vergleich mit dem obigen (6,3 Cal.) ein neuer Beweis für die Identität der Lsgg., die man einerseits durch das Paratartrat von Natron, andererseits durch die Mischung des Links- und Rechtstartrates erhält. Die wirkliche inaktive Weinsäure gab als Natronsalz unter denselben Verhältnissen ein unl. Kalksalz mit einer Entwickelung von nur 3,0 Cal.

Diese Verss. wurden wiederholt, indem Vf. die verschiedenen neutralen Na-Tartrate durch Silbernitrat in äq. Verhältnissen fällte. Mit den Rechts- und Linkstartraten findet bei der Fällung ebenfalls successive Wärmeentwickelung statt, wobei sich aber keine bestimmten festen Punkte beobachten lassen:

Für $C_8H_4Ag_2O_{12}$ rechts . . . . . + 1,1 Cal. bis + 4,5 Cal.
Für $C_8H_4Ag_2O_{12}$ links . . . . . + 1,5 Cal. bis + 4,6 Cal.
Mit dem Gemenge der beiden Natronsalze (für Ag_2) . . + 5,8 Cal. } sofortige Rk.
Mit dem Na-Paratartrat (für Ag_2) . . . . + 5,6 Cal. }

(Cr. **112**. 829—34. [20/4.*].) SACHSSE.

Berthelot, *Beziehungen zwischen der Volumänderung, der Stabilität chemischer Verbindungen u. der Reaktionswärme.* Seit BERTHOLLET hat man oft gesucht, Beziehungen zwischen der Stabilität chemischer Verbb. und der Kondensation der verbundenen Elemente aufzufinden. Diese Beziehungen sind auffallend, z. B. bei der Umwandlung von Kalium in Kalihydrat, u. stehen oft in Wechselbeziehung zu der entwickelten Wärme. Man muſs sich aber hüten, solche Betrachtungen zu sehr zu verallgemeinern, denn sie sind im Widerspruche mit den Beobachtungen bei der Zers. explosiver Substanzen. Methylnitrat, dessen D. 1,182 ist, zers. sich mit sehr groſser Wärmeentwickelung und giebt Prodd., deren D. nicht unter der Einheit geschätzt werden kann, es findet bei dieser Umwandlung Ausdehnung statt. Das Wasserstoffsuperoxyd zers. sich in W. und O. Das D. des H_2O_2 ist 1,452, das des W. = 1 und das des flüssigen O nach WROBLEWSKY = 0,9. Das Molekularvolum der Prodd. ist nahe 36, das der Verb. 23,4, d. h. die Zers. erfolgt mit einer Ausdehnung von 54%, die durch keinen Druck kompensiert werden kann, indes erfolgt dieselbe mit einer Wärmeentwickelung von + 21,6 Cal. Das D. des Knallquecksilbers ist 4,43, sein Molekularvolum 64,1. Das Volum der Zers.-Prodd. (flüssiges Quecksilbers u. CO) würde 99 sein, es findet also Ausdehnung um 55% statt. Die Zersetzung ist begleitet mit einer Wärmeentwickelung von + 116 Cal. Das D. des Ammoniumnitrates ist 1,71, sein Molekularvolum 48,2, das der Produkte 80, im Momente der Explosion erfolgt Ausdehnung um 65%, die mit einer Wärmeentwickelung von + 30,7 Cal. begleitet ist. (BPar. [3.] **5**. 564—65. 20/4.) SACHSSE.

Anorganische Chemie.

Fr. Knapp, *Weitere Beobachtungen „über den schwarzen Schwefel"; von Magnus.* Nachdem schon in einer früheren Abhandlung (**88.** 1165.) auf die Beziehungen des sogenannten schwarzen Schwefels zu Ultramarinblau hingewiesen war, gelang es Vf., zunächst eine bessere Darstellungsmethode zu finden. Nach letzterer wird eine Mischung von Schwefelblumen (50 g) u. Mandelöl (0,2—0,4 g) messerspitzenweise in einen bereits glühenden Platintiegel (auch Porzellantiegel) eingetragen. Die Mischung zers. sich sofort, u. in wenigen Augenblicken belegt sich die Tiegelwand mit dem nur locker anliegenden schwarzen Rückstand. Man setzt nun den Tiegel sofort auf eine kalte Unterlage (Eisenplatte) u. entleert ihn dann in ein bereitstehendes Glas. Die Ausbeute betrug 0,68% des Schwefels, bezw. 1,8% des angewendeten Öls. Die Mischung wird so zers., daſs der Schwefel mit dem Öl zu einer gleichmäſsigen, dickflüssigen M. (balsamum sulphuris) zusammenschmilzt, die sich sogleich unter lebhaftem Ausstoſsen von braunem Schwefeldampf und unter Entzündung des letzteren zu blauen Flammen aufbläst u. zu dem schwarzen Rückstand (dünne Blättchen u. Schuppen vom Ansehen des Graphits, nur weniger glänzend) unter Erlöschen der Schwefelflammen zusammenschwindet. Letzterer ist sehr wenig hygroskopisch, schwer benetzbar durch W., zeigt bei verschiedenen Darstellungen verschiedene spez. Gew.: 1,895 und 2,339 im Mittel und ist Lösungsmitteln gegenüber wenig zugänglich (unl. in W., A., Ä., HCl, HNO_3 etc.). Beim Eindampfen mit Laugen, z. B. Natronlauge, wird der schwarze Schwefel erst mit dem Festwerden des Ätznatrons angegriffen und zu einer humusartigen Masse aufgenommen. Aus der alkal. Lsg. scheiden Säuren einen humusartigen, braunen Nd. ab. Bei 200—300° unter Luftzutritt entwickelt der schwarze Schwefel reichlich SO_2, wobei, im Falle Anwendung von feinem Pulver, Kochbewegung eintritt. Nach Abgang der schwefligen Säure, mit beginnender Glühhitze, fängt der Rückstand Feuer u. verbrennt. Bei Luftabschluſs erhitzt, tritt die Kochbewegung nicht ein, die Substanz schwindet allmählich ohne Veränderung des Aussehens, und selbst der Glührückstand (43,59% im Mittel) bewahrt ganz die äuſsere Beschaffenheit der ursprünglichen Substanz vor dem Glühen. Empyreumatische Dämpfe oder braune Schwefeldämpfe treten hierbei nicht auf. Nach Aufschlieſsung des schwarzen Körpers mit Ätzkali u. Salpeter (Schmelzen) ergab sich ein Schwefelgehalt von 53,77—57,07%, das übrige ist kohlige organische Substanz mit bestimmbaren Mengen von Wasserstoff. Der Schwefel ist teils frei, teils als integrierender Bestandteil des Verkohlungsprod. vorhanden. Nur der freie Schwefel (44—46%) geht mit dem sich verflüchtigenden Teil in der Glühhitze weg und stellt eine besondere Modifikation dar, die leicht in gewöhnlichen Schwefel umsetzbar ist und ein von letzterem gänzlich verschiedenes Verhalten zeigt. Sein Dampf ist farbl., die Umwandlungstemp. in Dampf liegt hoch über K. des gelben Schwefels; er entwickelt schon vor Eintritt der sichtbaren Glühhitze SO_2 ohne Feuererscheinung. Ein interessanter Zusammenhang dieser Modifikation mit anderweitigen Erscheinungen ergiebt sich aus einer unter gewissen Umständen auftretenden blauen Farbe, so z. B. beim Zusammenreiben des Magnus'schen Präparates mit aufgeschlossenem Kaolin, ferner aus dem im Tiegel beim Eindampfen mit KOH u. KNO_3 (s. o. S-Bestimmung) erscheinenden blauen Ring etc. Der blaufärbende Schwefel tritt stets nur in Gesellschaft eines anderen Körpers auf, z. B. bei Bildung von blauem Ultramarin, vermutlich im vulkanisierten Kautschuk, in den blauen Schlacken der Eisenhütten. (Jpr. [2.] **43.** 305—320. 2/4 [Febr.] Braunschweig).

Wachter.

Emil Trautmann, *Einfluſs einiger Reduktionsmittel auf Schwefel und Selen.* Bei Einwirkung von Zinn u. Salzsäure auf die alkoh. Lsg. einer Nitroverbindung der aromatischen Reihe, welche zufällig etwas fein verteilten Schwefel enthielt, wurde

deutlich H_2S-Entwickelung bemerkt. Im weiteren Verfolg dieser Erscheinung wurde reiner, krystallisierter Schwefel angewandt. Erhitzt man denselben mit Zinn und Salzsäure bei Gegenwart von Eisessig, so wird reichlich H_2S entwickelt, mit A. als Lösungsmittel ist die Entwickelung geringer. Ohne Lösungsmittel bilden sich indes auch merkliche Mengen H_2S, wenn der Schwefel fein gepulvert ist. Gegenwart von nascierendem H ist nicht nötig, denn Zinnchlorür in salzsaurer Lsg. wirkt ganz wie Zinn und Salzsäure, nur schwächer. Eine essigsaure Lsg. von Schwefel giebt auf Zusatz von Zink ebenfalls H_2S. Selen verhält sich bei den erwähnten Verss. ganz wie Schwefel u. giebt Selenwasserstoff. (Mulh. 1891. 87—88. Februar.) SACHSSE.

P. Hensgen, *Über die Darstellung und Sublimation des Antimontrichlorids.* Es wird folgender Apparat beschrieben (Fig. 78). In einen Destillationskolben *K* mit langem Hals ist mittels Pfropf das ausgezogene Ende (8 mm dick) eines umgebogenen, leicht schm. Rohres *R* tief eingelassen. *R* ist 15 mm lichtweit, das Glas 1,5 bis 2 mm dick u. von *r* bis *r'* 60—70 cm lang. Rohr *R* füllt man von *r* bis *r'* mit grofsen Stücken Sb u. verschliefst *r'* mit einem lose schliefsenden Stopfen. *R* ruht auf einer die Wärme schlecht leitenden Unterlage. Durch die seitliche Röhre *a* des Kolbens *K* leitet man einen starken Strom von trockenem Cl, bis die Luft vertrieben ist, darauf mäfsigt man den Cl-Strom. Alles Cl wird absorbiert, und der Gang der

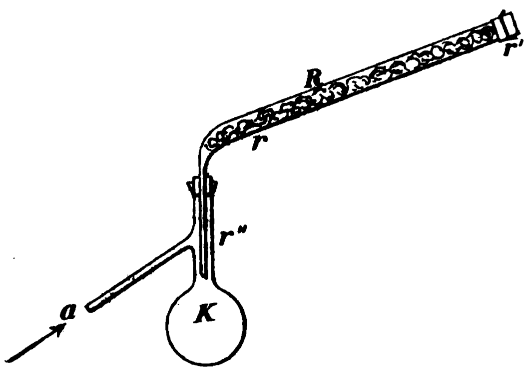


Fig. 78.

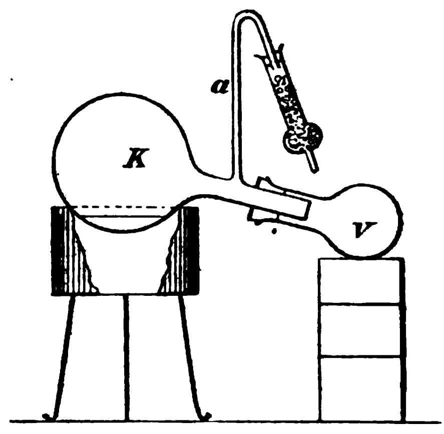


Fig. 79.

Rk. regelt sich von selbst, so dafs man nur nötig hat, bei *r'* neue Stücke Sb einzuführen. Das $SbCl_3$, mit $SbCl_5$ verunreinigt, welches sich in *K* ansammelt, erhitzt man schliefslich zur Zers. alles $SbCl_5$ mit Sb-Pulver. Zur *Sublimation* des $SbCl_3$ setzt man einen $1^1/_2$—2 l-Kolben *k* (Fig. 79) auf das Wasserbad, giebt eine gewisse Menge $SbCl_3$ hinein, so dafs die Fl. ganz von Wasserdampf umgeben ist. Das in den Hals von K eingeschm. Rohr *a* trägt ein $CaCl_2$-Röhrchen oder ein U-Rohr mit wenig H_2SO_4. Der Kolbenhals ist mittels gut schliefsenden Stopfens in die Vorlage *R* eingelassen. Man erhitzt *K* auf dem Wasserbade u. kühlt den oberen freien Teil mit feucht zu haltendem Filtrierpapier. In letzterem Teile setzt sich das sublimierte $SbCl_3$ in Form langer spiefsiger Krystalle ab. Wenn sich eine gröfsere Menge davon gebildet hat, läfst man *K* langsam erkalten, ohne *K* zu berühren. Das am Boden befindliche $SbCl_3$ wird fest u. nur eine kleine Menge des Sublimates löst sich ab u. fällt zu Boden. Durch leichtes Schütteln u. Neigen des Apparates bringt man nun das sublimierte $SbCl_3$ in die Vorlage *r*, stellt dann die frühere Lage wieder her u.

erhitzt auf's neue. — Auf diese Weise kann man sich in einem Tage bequem 200 g $SbCl_3$ darstellen. (RPB. 301—4.) HEFELMANN.

Paul Sabatier, *Borsulfid*. Vf. hat dieses Sulfid durch Einw. von H_2S auf amorphes, bis zur Rotglut erhitztes Bor dargestellt. Die Einw. auf Bor erfolgt langsam und ist niemals vollständig. Das Produkt setzt sich in dem kälteren Teile des Rohres, in welchem die Operation vorgenommen wird, in Form einer porzellanartigen M. ab, welche mit leichten glänzenden Nadeln bedeckt ist. Letztere bestehen aus dem reinen Sulfid, während die porzellanartige M. immer überschüssigen Schwefel enthält. Diese verschiedenen Varietäten des Sulfides werden von W. außerordentlich heftig angegriffen, trotzdem gelang es dem Vf., nach einem von ihm bereits 1880 angewandten Verfahren die entwickelte Wärme zu messen:

$$Bo_2S_3 + 3H_2O \text{ flüssig} = 2Bo(OH)_3 \text{ gelöst} + 3H_2S \text{ gelöst} + 57 \text{ Cal.}$$

Um das Resultat zu kontrollieren wurde bei einem zweiten Vers. die Wärmeentwickelung bei der Zers. des Sulfides mit einer titrierten Jodlösung bestimmt. Hierbei ergaben sich 124,6 Cal. Zieht man davon ab, die durch Einw. von gelöstem Jod auf H_2S Gas entwickelte Wärme, nämlich $22 \times 3 = 66$ Cal., so ergiebt sich ebenfalls die auf die Einw. von W. auf das Sulfid bezügliche Wärme. Man findet so 58,6 Cal. Als wahren Wert nimmt Vf. das Mittel von 57 u. 58,6 oder 57,8 Cal. an. Die Bildungswärme des Sulfides aus den Elementen berechnet sich zu 82,6 Cal., ein Wert, der viel geringer ist als der Wärmewert bei der Bildung des Oxydes oder der äquivalenten Menge des Chlorides. (Cr. **112**. 862—64. [20/4.*].) SACHSSE.

Paul Sabatier, *Borwasserstoff*. Derselbe wurde von JONES durch Einw. von HCl auf Bormagnesium gemischt mit Wasserstoff dargestellt. Vf. hat den Versuch wiederholt. Das sich entwickelnde Gas besitzt einen höchst unangenehmen Geruch und brennt mit grüner Flamme. Mit Silbernitrat erzeugt es einen bräunlichen Nd., der sich in Salpetersäure l. Leitet man es durch eine dunkelrotglühende Glasröhre, so verliert es sofort alle diese Eigenschaften, wobei sich in der Röhre etwas fein verteiltes Bor abscheidet. Auch Kali vernichtet den Borwasserstoff, wobei man eine kleine Volumvermehrung beobachtet. W. ist nur nach längerer Zeit von Einfluß. Über Quecksilber bleibt das Gas lange unverändert, nach einiger Zeit bedeckt sich aber das Metall mit einer braunen Oberfläche. Der elektrische Funke wirkt sofort zers. (Cr. **112**. 865. [20/4.*].) SACHSSE.

A. Besson, *Einwirkung von Bromwasserstoff auf Chlorsilicium*. Von den drei möglichen Chlorobromiden des Siliciums, $SiCl_3Br$, $SiCl_2Br_2$ u. $SiClBr_3$, hat FRIEDEL die beiden ersten durch Einw. von Brom auf Siliciumchloroform erhalten. Vf. hat alle drei Chlorobromide durch Einw. von HBr auf $SiCl_4$ dargestellt. Bromwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einw. auf $SiCl_4$, man erhält aber teilweise Substitution des Chlors durch Brom bei höherer Temperatur wegen der verschiedenen Bildungswärme der Chlor- u. Bromwasserstoffsäure u. der teilweisen Dissociation der letzteren bei dieser Temperatur. Man leitet durch eine auf Rotglut erhitzte Porzellanröhre einen HBr-Strom mit Chlorsiliciumdämpfen beladen. Das durch Brom etwas gefärbte Produkt besteht größtenteils aus $SiCl_4$, welches man noch mehrmals derselben Operation unterwirft. Das Rohprodukt wird endlich durch Quecksilber vom Brom befreit und dann fraktioniert destilliert, wodurch man $SiCl_4$ und $SiCl_3Br$ in größter Menge erhält. Um die folgenden Chlorobromide zu erhalten, ist es am besten, dieses erste Chlorobromid vollständig zu isolieren u. es nochmals denselben Operationen zu unterwerfen, wie vorher das Chlorid. Durch fraktionierte Krystallisation trennt man das Chlorobromid, $SiCl_3Br$, welches bei 80° sd., leicht von $SiCl_4$, das bei 59° sd. Ersteres wird bei —60° noch nicht fest. Das Chlorobromid, $SiCl_2Br_2$, soll bei 100° sd., Vf. glaubt jedoch, den K. auf 103—105° feststellen zu können. Es wird ebenfalls bei —60° nicht fest. Es war unmöglich, das $SiClBr_3$ von dem $SiCl_2Br_2$

durch fraktionierte Destillation zu trennen. Um die Scheidung zu bewirken, ging Vf. von der Beobachtung aus, daſs beim Abkühlen der bei 120—130° dest. Fl. dieselbe fest wurde, während $SiCl_2Br_2$ bei —60° nicht fest wird. Aus der erstarrten M. wurde eine bei 126—128° sd. Fl. isoliert, welche in der Kälte fest wird, aber leicht überschmolzen bleibt. Man kann sie bis —50° abkühlen, ohne daſs sie fest wird, die geringste Erschütterung bewirkt aber dann die Erstarrung, wobei das Thermometer auf —39° steigt, welches der F. des Chlorobromides, $SiCl_3Br_2$, ist.

Das Chlorobromid giebt mit gasförmigem Ammoniak die Verb. $2SiCl_3Br.11NH_3$, fest, weiſs, amorph, durch W. zersetzbar. Auch mit Phosphorwasserstoff erhält man bei 0° unter 25 Atm. und bei —22° unter 17 Atm. einen festen, weiſsen Körper, der beim Aufhören des Druckes unzers. bleibt, bei schwachem Erwärmen sich aber in seine Komponenten zerlegt. Das Chlorobromid, $SiCl_2Br_2$, giebt die ammoniakalische Verb. $SiCl_2Br_2.5NH_3$ u. das Chlorobromid, $SiClBr_3$, die Verb. $2SiClBr_3.11NH_3$. (Cr. **112**. 788—91. [13/4.*].) SACHSSE.

Berthelot, *Darstellung von reinem Wasserstoff.* Bei Anwendung von Metallen zur Darst. hat man Verunreinigung durch KW-stoffe zu befürchten. Namentlich ist diese Verunreinigung bei Alkalimetallen unvermeidlich, da diese immer, auch ohne Berührung mit Petroleum, durch ihre Darst. mehr oder weniger deutliche Mengen von Acetylüren enthalten, welche sich mit W. in Acetylen und seine Hydrüre umsetzen. Namentlich der mit K erhaltene H enthält immer mehrere Prozente Acetylen, mit Na ist die Menge desselben geringer, aber doch noch immer deutlich erkennbar. Das Verfahren zur Darst. des Wasserstoffes, welches am sichersten ist, besteht in der Elektrolyse, wobei man das Gas noch mit Permanganat u. geschmolzenem Kali reinigt u. trocknet. (BPar. [3.] **5**. 576. 20/4.) SACHSSE.

Güntz, *Salze des Silberoxyduls.* Von dem von ihm dargestellten krystallisierten Fluorür Ag_2F ausgehend, hat Vf. andere Oxydulsalze dargest. Läſst man trockenen HCl auf das Fluorür einwirken, so färbt es sich sofort violett. Indes ist es schwierig, das Fluorür auf diese Weise ganz in Chlorür umzuwandeln, besser wendet man Chlorkohlenstoff, Silicium- oder Phosphorchlorid an. Das Produkt enthält immer etwas Chlorsilber. Durch Einw. von Jodwasserstoffgas auf Ag_2F hat Vf. ferner das Jodür, Ag_2J, unter starker Wärmeentwickelung dargestellt. Das Sulfür, Ag_4S, erhielt derselbe durch Einw. von H_2S auf Ag_2F, und das Oxydul durch Einw. von Wasserdämpfen auf dasselbe bei 160°. (Cr. **112**. 861—62. [20/4.*].) SACHSSE.

G. André, *Ammoniakalische Quecksilberchloride.* Die Auflösung von gelbem HgO in sd. Salmiaklsg. giebt beim Abkühlen einen krystallinischen Nd., dessen Zus. zwar nicht ganz konstant ist, sich aber der Formel $HgCl_2.2NH_3$ nähert. Behandelt man die Mutterlauge dieses Nd. mit käuflichem Ammoniak, das durch sein Volum W. verdünnt ist, bis zum stark ammoniakal. Geruche, so entsteht ein käsiger Nd., welcher möglichst rasch mit W. ausgewaschen die Formel $HgCl_2.2NH_3.HgClNH_2$ besitzt. Bei längerem Auswaschen mit Wasser findet Zers. statt. Erhitzt man den käsigen Nd. mit überschüssigem Ammoniak auf 200°, so erhält man beim Abkühlen Krystalle des bekannten ammoniakalischen Chlorürs $HgCl_2.2NH_3$, aus dessen Mutterlaugen durch viel W. das Oxydimerkurammoniumchlorid, $NH_2(HgOHg)Cl$ gefällt wird. Das krystallisierte Chlorür, $HgCl_2.2NH_3$, wurde zuerst von MITSCHERLICH erhalten, indem er nach u. nach u. bis zur bleibenden Trübung eine Sublimatlösung zu einer sd. Mischung von Salmiak und Ammoniak setzte. Wendet man überschüssigen Sublimat an, so erhält man die Verbindung $HgCl_2.NH_3$. Durch W. zers. sich diese Verb. nach der Gleichung: $2HgCl_2.NH_3 = NH_3.HgCl + NH_4Cl.HgCl_2$. (Cr. **112**. 859—61. [20/4.*].) SACHSSE.

Carl Friedheim, *Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren* (IV. vgl. **90**. II. 87. 89. 738.). **C. Friedheim** u. **M. Liebert,** *Die sogen. molybdänvanadinsauren*

Salze. Von dieser Körperklasse sind von GIBBS (B. **16**. 3002) u. später von MILCH (Diss. Berlin 1887) folgende Verbb. beschrieben worden: 1. $2(NH_4)_2O.V_2O_5.6MoO_3 + 5H_2O$ (G.); 2. $3(NH_4)_2O.2V_2O_5.4MoO_3 + 7H_2O$ (M.); 3. $8(NH_4)_2O.V_2O_5.18MoO_3 + 15H_2O$ (G.); 4. $10(NH_4)_2O.3V_2O_5.24MoO_3 + 10H_2O$ (M.); 5. $5BaO.2V_2O_5.16MoO_3 + 29H_2O$ (G.); 6. $3BaO.2V_2O_5.6MoO_3$ (M.) u. 7. $15BaO.5(NH_4)_2O.6V_2O_5.36MoO_3$ (M.). Die Verbb. entstanden entweder durch Einw. von MoO_3 auf normales NH_4-Vanadat (1, 2 u. 3) oder durch Einw. von V_2O_5 auf saures NH_4-Molybdat. — Vff. wiederholten die Verss. von GIBBS u. von MILCH, deren Angaben sehr divergieren, u. dehnten dieselben auf einige K-Verbb. aus. Die Resultate der Unterss. sind in folgender Tabelle zusammengefaſst:

Es wurde behandelt	mit	Produkte der Einwirkung beider Körper aufeinander 1	2	3	4
$(NH_4)_2.V_2O_5$	MoO_3 im sd. Wasserbade	$3(NH_4)_2O.2V_2O_5.4MoO_3 + 11H_2O$, schw. gelb., ll. Nadeln	$(NH_4)_2.2V_2O_5 + 4H_2O$, rote, rhomboëdr. Krystalle	—	—
$(NH_4)_2.V_2O_5$	MoO_3 bei länger. Sd.	Ausgeschiedenes Vanadinsäurehydrat	Im Überschusse gel. Molybdänsäurehydrat	$5(NH_4)_2.2V_2O_5.12MoO_3 + 10H_2O$, gelbe, zll. Krystalle	—
$K_2O.V_2O_5$	MoO_3 bei länger. Sd.	desgl.	$5K_2O.2V_2O_5.12MoO_3 + 12H_2O$, zwl. gelbe Krystalle	—	—
$5(NH_4)_2O.12MoO_3$	V_2O_5 bei länger. Sd.	Ausgeschiedenes Molybdänsäurehydrat	$2(NH_4)_2O.V_2O_5.6MoO_3 + 6H_2O$, zwl. gelbe Krystalle	$2(NH_4)_2O.V_2O_5.4MoO_3 + 7H_2O$, schw. gelbl. Nadeln	—
$5K_2O.12MoO_3$	desgl.	desgl.	$2K_2O.V_2O_5.6MoO_3 + 6H_2O$, swl. gelbe Krystalle	—	—
$K_2O.MoO_3$	desgl.	desgl.	$5K_2O.2V_2O_5.12MoO_3 + 12H_2O$, wie oben	$3K_2O.2V_2O_5.4MoO_3 + 8H_2O$, gelbl. weiſse, sehr ll. Nadeln	$K_2O.V_2O_5 + 4H_2O$, rote rhomboedr. Krystalle
$5R_2O.V_2O_5.12MoO_3$ oder $2R_2O.V_2O_5.6MoO_3$	$BaCl_2$ in der Kälte	$7BaO.3V_2O_5.18MoO_3 + 36H_2O$, gelbe, swl. Krystalle	—	—	—

Ebensowenig, wie GIBBS u. MILCH, gelang es Vff., freie „komplexe“ Säuren darzustellen. Es ist zu bezeichnen: $6(NH_4)_2O.3V_2O_5.12MoO_3 + 21H_2O = 5(NH_4)_2O.12H_2O = 5(NH_4)_2O.3V_2O_5 + 21H_2O$ als *paramolybdäntrivanadinsaures Ammon;* $3R_2O.2V_2O_5.4MoO_3 = 2(R_2O.2MoO_3) + R_2O.2V_2O_5$ als *dimolybdändivanadinsaures Salz;* $5R_2O.2V_2O_5.12MoO_3 = 4(R_2O.3MoO_3) + R_2O.2V_2O_5$ als *trimolybdändivanadin-*

saures Salz und $4R_2O.2V_2O_5.12MoO_3 = 3(R_2O.4MoO_3) + R_2O.2V_2O_5$ als *tetramolybdändivanadinsaures Salz.*

Auf grund der früheren Arbeiten (loc. cit.) und der vorliegenden teilen Vff. die sogenannten komplexen Salze in drei Gruppen ein. — In die 1. Gruppe gehören die wolfram- u. molybdänvanadinsauren Salze u. die Purpureophosphorvanadate, welche Doppelsalze sind und Analoga haben in Doppelsalzen von Jodaten und Sulfaten, im Schweinfurter Grün u. zahlreichen Mineralien. — Die 2. Gruppe bilden Phosphor- u. Arsenvanadinsäure u. deren Derivate. V_2O_5 fungiert in diesen Verbb. als Basis, welche an P_2O_5 oder As_2O_5 gebunden ist. Wirkt eine Basis auf V_2O_5 ein, so entstehen Vanadate, wirkt dagegen eine Säure ein, so bilden sich Vanadiumsalze. Das Analogon des V_2O_5 ist Al_2O_3. Ebenso verhält sich V_2O_4. — Die 3. Gruppe enthält Körper, in denen die Molekülzahlen in sehr ungleichem Verhältnisse zu einander stehen: Kieselwolframiate Marignac's, Arsenmolybdate, Phosphorwolframiate und -molybdate, z. B. $3(NH_4)_2O.P_2O_5.24MoO_3$, über welche noch berichtet werden soll. (B. **24**. 1173—84. 27/4. [April.] Berlin. II. Chem. Inst. Univ.) Hefelmann.

Organische Chemie.

Georges Lemoine, *Dissociation des Amylenbromhydrates unter schwachem Drucke.* Die K. des angewandten Bromhydrates waren:

Druck	764 mm	452 mm	238 mm	121 mm	43 mm	21 mm
Siedep.	105°	90°	71°	55°	34°	28°

Die Bestimmungen des D. bei verschiedenen Temperaturen ergaben:

Temperatur	0,1°	7,2°	18,6°	38°	61°	90°	97°
Spez. Gew.	1,224	1,215	1,200	1,176	1,146	1,106	1,100.

$$D_t = D_0\,(1-0{,}001\,02\,t-0{,}000\,0004\,t^2).$$

Spez. Wärme zwischen:

52—15°	58—16°	87,—17°
0,324	0,325	0,335.

Temperatur	100°	150°	175°	185°	200°	225°	300°
Dampfdichte bei 1 Atm.	—	5,2	5,0	4,1	3,5	3,0	2,6
Dampfdichte bei $^1/_{10}$ Atm.	5,0	4,6	4,1	3,4	3,1	2,8	2,6
Hieraus berechnet sich als zersetzter Anteil							
bei 1 Atm.	—	0	0,05	0,28	0,50	0,75	1
bei $^1/_{10}$ Atm.	0,05	0,14	0,28	0,54	0,69	0,87	1.

(Cr. **112**. 855—58. [20/4.*].) Sachsse.

T. H. Easterfield, *Die Oxydation von Mannitol durch Salpetersäure. α-Mannosaccharinsäure.* (JCh. **59**. 306—10. — C. **91**. I. 817.) Arendt.

C. A. Bischoff, *Über Trimethylbernsteinsäure. α-Bromisobuttersäureester.* Diese Verb. verhält sich bei den Verss. zur Synthese von trisubstituierten Bernsteinsäuren bekanntlich so, als ob sie die β-Bromverb. enthielte. Um dies festzustellen, wurde zunächst die Verb. mit $NaOC_2H_5$ behandelt, die Rk. verläuft aber zu kompliziert. Kocht man den Ester aber mit alkohol. KHO, so gewinnt man außer α-Äthoxyisobuttersäure noch α-Oxyisobuttersäure u. Methakrylsäure. Von letzterer wurde auch das Anilid dargestellt, $CH_2:C(CH_3).CO.NH.C_6H_5$, Prismen aus verd. A., F. 120°. Hiermit war bewiesen, daß aus dem α-Bromisobuttersäureester durch Alkali in alkohol. Lsg. Methakrylsäure entsteht, wenn der Ester einheitlich war. Durch NH_3 war quantitative Überführung in das Amid $(CH_3)_2.CBr.CONH_2$, Tafeln aus h. Chlf., F. 147°, wl. in Bzl., ll. in Chlf., nicht zu ermöglichen, ebensowenig durch Anilin die

Überführung in α-Anilidoisobuttersäureester, $C_{12}H_{17}NO_2$, Säulen, F. 30°, K_{758}.270—271°. Soweit eine quantitative Überführung überhaupt möglich ist, gelang sie bei der Verwandlung des α-Bromisobuttersäurebromids — aus dem der Ester durch A. erhalten wird — in das Anilid, $(CH_3)_2CBr.CO.NH.C_6H_5$, Prismen, F. 82°, wl. in k. W. ll. in k. Bzl. Aus 23 g Bromid wurden 22,3 g Anilid statt 24,2 g erhalten:

Trimethylbernsteinsäure. Als solche wird eine Verbind. $C_7H_{12}O_4$ beschrieben, Prismen aus Bzl., F. 139,5°, ll. in W. u. Chlf., wl. in k. Bzl., besser in h. Bzl., kl. in Lg., *K.* 0,031 (M ∞ 351), welche aus Bromisobuttersäureester und Methylmalonsäureester erhalten wird und offenbar identisch ist mit der von ZELINSKY u. BESSEDKA (**91.** I. 612) erhaltenen. Daneben entsteht s-Dimethylglutarsäure, F. 102—105°.

Vf. hat früher (**91.** I. 50) die Säure $C_7H_{12}O_5$ aus Amylenbromid für Trimethylbernsteinsäure gehalten. Da sie mit dieser nicht identisch, andererseits eine wirkliche Bernsteinsäure ist, muſs sie die as-Äthylmethylbernsteinsäure sein. Dann aber hat das Amylen nicht Trimethyläthylen, sondern Äthylmethyläthylen enthalten. (B. **24.** 1041—49. 27/4. [8/4.] Riga, Polyt.) WAGNER.

C. A. Bischoff, *Über Äthyl-, Propyl- und Benzyldimethylbernsteinsäure. Äthyldimethylbernsteinsäure* ist bereits **91.** I. 51 beschrieben, *K.* jetzt nur 0,056, in den höchst sd. Fraktionen waren die früher beschriebenen *Äthylmethylglutarsäuren* F. 61 u. F. 105° enthalten. *Propyldimethylbernsteinsäure,* $C_9H_{16}O_4$, rhombische Nadeln aus h. W., F. 140—141°, l. in 230 Tln. W. bei 17,5°, ll. in h. W., nl. in Lg., CS_2, ll. in Ä., Aceton, zl. in Chlf., l. in A. und Eg., *K.* 0,055 (M ∞ 350); *Benzyldimethylbernsteinsäure,* $C_{13}H_{16}O_4$, Nadeln aus h. W., F. 140°, *K.* 0,046 (M ∞ 350), swl. in k. W., (1 : 500 bei 25°), ll. in A., Ä., Chlf., weniger in k. Bzl. (B. **24.** 1050—64. 27/4. [8/4.] Riga, Polyt.) WAGNER.

C. A. Bischoff, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der substituierten Bernsteinsäuren.* I. Bernsteinsäureanhydrid geht auch in der Kälte nur in die gewöhnliche Bernsteinsäure über. II. Es war nicht möglich, eine isomere Methyl- oder Äthylbernsteinsäure zu erhalten. III. Aus α-Brompropionsäureester und Äthylmalonsäureester entstehen nur die s-Äthylmethylbernsteinsäuren, aber keine α-Äthylglutarsäure. IV. Auch bei der Darst. gröſserer Mengen s-Diäthylbernsteinsäuren entsteht keine Glutarsäure. Die p-Säure wurde als Morphinsalz fraktioniert, krystallisiert, optisch aktive Fraktionen wurden nicht erhalten, ebensowenig gelang Spaltung durch Penicillium glaucum. Nach ausführlichen Verss. des Dr. B. MEYER sind von den Säuren der Bernsteinsäurereihe nur die einfachsten für die Pilze nahrungstüchtig, so Bernsteinsäure, Methyl- u. Äthylbernsteinsäure, sowie Malonsäure. V. Bei den Säuren der Bernsteinsäurereihe wird die Löslichkeit durch die Substituenten so beeinfluſst, wie es die Tabelle für die Trisubstituierten zeigt:

Trimethylbernsteinsäure ll. in W.		
Äthyldimethylbernsteinsäure	bei 17°	1 : 27
Propyldimethylbernsteinsäure	„ 17°	1 : 230
Benzyldimethylbernsteinsäure	„ 25°	1 : 500.

VI. Auf den F. der substituierten Bernsteinsäuren hat der Typus der Säuren den gröſsten Einfluſs, so daſs die monosubstituierten eine Gruppe bilden, F. 91—114°, weiter die s-disubstituierten (anti u. meso), F. 115—138°, die as-dimethyl- und trisubstituierten, F. 139—141°, die p-s-disubstituierten, F. 154—197°, und zuletzt die Tetramethylbernsteinsäure, F. 200°. In diesen Gruppen schm. im allgemeinen Methyl- u. Benzylverbb. höher als die Äthylverbb. Aus der Gesetzmäſsigkeit heraus tritt die Mesoäthylmethylbernsteinsäure mit F. 84°, statt zwischen 115—138°.

Die Verss. des Vfs. in der Bernsteinsäuregruppe haben hiermit ihren Abschluſs erreicht. (B. 1064—74. 27/4. [8/4.] Riga, Polyt.) WAGNER.

C. A. Bischoff, *Theoretische Ergebnisse der Studien in der Bernsteinsäuregruppe.* Nach VAN'T HOFF sind zwei C-Atome, welche einfach aneinander gebunden sind, frei drehbar, V. MEYER u. RIECKE (88. 597) nahmen eine Beschränkung an, so daſs unter Umständen zwei isomere Konfigurationen vorkommen, von denen allerdings die eine die meist begünstigste ist. Bei der Bernsteinsäure selbst kommt nur die eine Modifikation vor, die andere konnte nicht aufgefunden werden. Auch durch Ersatz der Methylenwasserstoffatome in der Bernsteinsäure durch Alkyle ist die Isolierung einer zweiten Modifikation nur dann gelungen, wenn die Verb. zwei asymmetrische C-Atome enthielt, also wenn nach der VAN'T HOFF'schen Theorie ohnehin eine zweite Modifikation vorkommen muſs, wie z. B. in Traubensäure und inaktiver Weinsäure. Die Andeutungen einer zweiten Modifikation bei as-Dimethylbernsteinsäure und die s-Diäthylbernsteinsäure, F. 137,5°, hält Vf. als ungeeignet zur Grundlage besonderer Spekulationen. Für die trisubstituierten Säuren hat Vf. bekanntlich seine Theorie der dynamischen Isomerie erfunden, er erklärt sie aber jetzt als unnötig für die Erklärung der Isomerie und verwendet sie nur zur Versinnbildlichung der Anhydridbildung etc. (s. das fgde. Ref.) Er macht hier nur darauf aufmerksam, daſs die trisubstituierten Bernsteinsäuren wenige Grade über ihrem F., die Tetramethylbernsteinsäure schon in wss. Lsg. sich anhydrisieren. Diese Wasserabspaltung erfolgt infolge von Kollision der Carboxylgruppen. Die Kollision von Alkylen sollte die Aufhebung der freien Drehbarkeit verursachen und zur Bildung neuer isomerer Verbb. Anlaſs geben können; er betrachtet aber solche Isomeriefälle, besonders bei der Trimethylbernsteinsäure, als zur Zeit nicht vorliegend. ZELINSKY u. BESREDKA (91. I. 612) wollen indessen Isomerie der Trimethylbernsteinsäure beobachtet haben. Gegen die Ausführungen dieser Vff. bemerkt BISCHOFF, daſs die Nichtidentität der Dioxysäure aus s-Dimethylglutarsäure, welche AUWERS erhielt, mit der von ZELINSKY aus Acetylaceton u. Blausäure erhaltenen zwar zweifellos sei, daſs aber die Verbb. zwei asymmetrische C-Atome enthalten, welche in zwei Modifikationen vorkommen können. Und zwar entspricht der leichten Wasserabspaltung halber ZELINSKY's Säure der maleïnoiden Form. Daſs ZELINSKY u. BESREDKA die Dimethylglutarsäure vom niederen F. nicht in die vom höheren F. umlagern konnten, während BISCHOFF dies gelang, erklärt er aus den nur schwierig einzuhaltenden Versuchsbedingungen. Daſs ZELINSKY und BESREDKA die umgekehrte Umlagerung ausführten, hält er für wohl möglich. Auch was ZELINSKY u. BESREDKA über die Anhydridbildung sagen, hält Vf. nicht für richtig, das Anhydrid, F. 84—86°, liefere mit W. ein Gemenge beider Säuren.

Die Bildung der Glutarsäuren aus α-Bromisobuttersäureester und substituiertem Malonsäureester soll nach AUWERS u. JACKSON durch die Abspaltung von HBr verursacht sein, den Beweis für diese Abspaltung brachte Verfasser oben (siehe S. 962). Doch auch wenn der Bromisobuttersäureester in Methakrylsäure übergeht, so bleibt doch dadurch unerklärt, weshalb letzterer sich mit dem C-Atom I u. nicht mit dem C-Atom V an den Methylmalonsäureester anlagert. Die dynamische Hypothese erklärt, und man kann sich nach BISCHOFF am Modell leicht davon überzeugen, daſs der Rest III räumlich viel mehr begünstigt ist in die

$$\begin{array}{l} I{-}CH_3 \\ II{-}C.CH_3 \\ \quad\; COO_2H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} I & II & III \\ COOC_2H_5 & CH_3 & CH_3 \\ CH_3.C \longrightarrow & \longleftarrow C.CH_3 & CH_2.CH \\ COOC_2H_5 & COOC_2H_5 & COOC_2H_5 \end{array}$$

Anziehungssphäre von I zu gelangen als II. Es bilden sich deshalb Glutarsäuren, u. II verbindet sich dann erst mit I, wenn dies durch Vermehrung der Stöſse (Erhitzen auf 200°) u. Druck (3—5 Atmosphären) ermöglicht wird. Bekanntlich werden

in der Rk. Bernsteinsäuren gebildet, wenn in Xylollsg. im Rohr erhitzt wird. Daſs nach Zelinsky's Rk. schon in alkohol. Lsg. auf dem Wasserbade sich Trimethylbernsteinsäure bildet, ist am Modell ebenfalls zu verstehen, da für die Anlagerung des Isobuttersäurerestes das Hindernis in I gröſser ist als in II:

$$\text{I: } CH_3.\overset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{C}}.Na \qquad \text{II: } CH.\overset{\displaystyle CN}{\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{C}}.Na$$

(B. 1074—85. 27/4. [8/4.] Riga, Polyt.) Wagner.

C. A. Bischoff, *Die Dynamische Hypothese in ihrer Anwendung auf die Bernsteinsäuregruppe.* Vf. erinnert daran, daſs Baeyer auf den Widerspruch hingewiesen, welcher sich zwischen den Eigenschaften u. den Wislicenus'schen Formeln für die Anhydride der s-Dimethylbernsteinsäure ergiebt. Nach der räumlich zu denkenden Formel I müſste das Anhydrid der Parasäure beständiger als das der Antisäure II sein,

$$\text{I: } O<\begin{matrix}CO.H\ .\ CH_3\\ CO.CH_3.H\end{matrix} \qquad \text{II: } O<\begin{matrix}CO.H.CH_3\\ CO.H.CH_3\end{matrix},$$

da in letzterem gleiche Gruppen, bezw. Atome korrespondieren. Thatsächlich ist das Anhydrid der Antisäure beständiger. Vf. adoptiert die von Baeyer gegebenen Formeln:

$$\begin{matrix}CO.CH_3.H & & \\ \searrow O \searrow & & \\ & H.CH_3.CO\end{matrix} \quad \text{und} \quad O<\begin{matrix}CO.CH_3.H\\ CO.CH_3.H\end{matrix},$$

welche als Ursache der relativen Beständigkeit der Antisäure die Spannung zwischen CO—O—CO in der Parasäure erscheinen lassen. Zur Erklärung der Rückverwandlung von Antisäure in Parasäure, unter Fortdauer der Nachbarschaft der Methyle, verweist Baeyer auf die Beständigkeit des aus zwei benachbarten Methylen bestehenden Äthans, aus der dynamischen Hypothese folgt noch ein weiterer Grund, der mit den Thatsachen im Einklange steht.

Von den beiden Dimethylmaleïn-, bezw. Dimethylfumarsäuren:

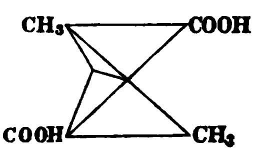


Fig. I.

und

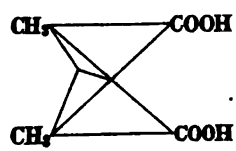


Fig. II.

existiert nur eine, und zwar muſs dies die begünstigte, nach Wislicenus also I, sein. Unstreitig aber liegt der spontan erfolgenden Anhydridbildung halber Formel II, Pyrocinchonsäure, vor, ähnlich bei der Diäthylverb. (Xeronsäure). Eine Umlagerung von II in I ist nicht ausführbar, also muſs thatsächlich II, also die Form mit korrespondierendem Methylen die begünstigte sein. Dies ist der Fall, „weil am doppelt gebundenen Kohlenstoff die doppelte Nachbarschaft von Methyl u. Carboxyl zu solchen Kollisionen führt, daſs überall da, wo die Fig. I entsprechende Säure entstehen sollte, die Carboxylgruppen durch die von den Methylgruppen ausgeübten Stöſse in die Lage II übergehen."

Hiernach nimmt Vf. an: Carboxyl wird von Methyl abgestoſsen, Methyl von Methyl nur unbedeutend abgestoſsen (angezogen nach Baeyer) u. folgert hieraus u.

aus der schon von WISLICENUS gemachten Annahme, daſs Carboxyl von Carboxyl abgestoſsen wird, folgendes:

a. In die Bernsteinsäuremoleküle für Wasserstoff eintretende Alkylgruppen können Näherung der Carboxyle verursachen, daher die leichte Anhydrisierbarkeit u. erhöhte Leitfähigkeit der tri- u. tetrasubstituierten Bernsteinsäuren.

b. Ist die ungesättigte Dimethylfumarsäure unbeständig, so kann die gesättigte Säure, bei welcher ein Carboxyl zwischen zwei Methylen schwingen müſste, ebenso unbeständig sein.

c. Wird durch äuſsere Einflüsse (Wasserentziehung) Carboxyl und Carboxyl genähert, so entfernen sich diese wieder, wenn der äuſsere Grund zur Näherung wegfällt. Kommen aber die Carboxyle durch die Entfernung voneinander in die Nähe von Alkylen, so läſst sich die Entfernung nur durch Anwendung von Druck erreichen.

Vf. zeigt nun die Übereinstimmung dieser Folgerungen mit den Thatsachen im einzelnen; Interessenten, welche an der Hand von Modellen hier folgen wollen, seien auf das Original verwiesen. Die ihm reichlich beigegebenen Zeichnungen sind, wie Vf. selbst hervorhebt, nur ein schwacher Ersatz für die Modelle, so daſs von ihrer Wiedergabe abgesehen werden muſs. (B. **24**. 1085—95. 27/4. [8/4.] Riga. Polytechn.)

WAGNER.

C. T. Sprague, *Äthylthiacetat.* Für das von HÜBNER durch Einw. von Schwefelmonochlorid, S_2Cl_2, von DELIOLE durch Einw. von Schwefeldichlorid, SCl_2, auf Acetessigester von SCHÖNBRODT und MICHAELIS und PHILLIPS auf anderen Wegen dargestellte Äthylthiacetat hat BUCHKA die Formel $S(CH.CH_3.CO.CO_2C_2H_5)_2$, DELIOLE die Formel $S(O.C:CH.CO_2C_2H_5)_2$ aufgestellt. Der Vf. hat die Prodd. der Einw. von Phenylhydrazin auf Thiacetessigester untersucht u. gefunden, daſs letzterer sich ebenso wie Acetessigester verhält. Zuerst bildet sich aus 2 Mol. Hydrazin u. 1 Mol. Thiacetat ein Pyrazolon; durch weitere Einw. des Phenylhydrazins werden die Sulfide in Pyrazolondisulfide u. Bisphenylmethylpyrazolon oder die Homologen umgewandelt, und endlich reagieren die Pyrazolondisulfide u. das Hydrazin unter Entstehung von H_2S u. Hydrazonen der Pyrazolreihe. Die Ergebnisse sprechen für die Richtigkeit der Formel von BUCHKA. (LChS. [2/4.']; ChN. **63**. 209—10.) BODLÄNDER.

S. Gabriel, *Über einige Abkömmlinge des Äthylamins.* I. *Bromäthylphtalimid und Kaliumsulfhydrat.* Neben Äthylmerkaptophtalimid, $C_6H_4<{CO \atop CO}>N.CH_2.CH_2.SH$ (vgl. **89**. I. 783), entsteht stets das *Monosulfid*, $(C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2)_2S$, Nadeln aus sd. A. oder h. Eg., F. 128—129°. Salzsäure spaltet in Phtalsäure u. *Thioäthylamin*, $S(CH_2CH_2NH_2)_2$, Öl, K_{758}. 231—233°, l. in W.; $S(CH_2.CH_2NH_2)_2.2HCl$, hygroskopische Nadeln aus A. durch Ä., F. 131°, Pikrat, F. 212°, Benzoylverb., F. 107—108°. Durch Oxydation mit HNO_3 (D. 1,25) geht das Sulfid in *Diphtalimidoäthylsulfoxyd*, $(C_8H_4O:N.CH_2.CH_2)_2SO$, Nadeln aus sd. A. oder h. Eg., F. 189°, wl. in sd. A., ll. in h. Eg., über, aus dem man durch Spaltung mit HCl das *salzsaure Diamidoäthylsulfoxyd*, $SO(CH_2.CH_2NH_2)_2.2HCl$, Nadeln aus verd. A., erhält. Oxydiert man Diamidophtalimidoäthyldisulfid mit 4 Tln. HNO_3 (D. 1,25), so entsteht *Phtalyltaurin*, $C_8H_4O_2:NCH_2.CH_2.SO_3H + 1^1/_2 H_2O$.

Das salzsaure Dithioäthylamin giebt, mit Acetanhydrid u. Natriumacetat erhitzt, eine Acetylverb., die durch PCl_5 in *μ-Methylthiazolin*, ${CH_2-S \atop CH_2-N}>C.CH_3$, übergeht, fl., K_{760}. 144,5—145°, l. in W., $C_4H_7NS.C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, gelbe Nadeln, F. 169—170°. (Vergl. über die Rk. bei GABRIEL u. COBLENTZ.) II. Bromäthylphtalimid zerfällt beim Erhitzen im CO_2-Strome in HBr, Phtalimid und Äthylphtalimid. III. Brom-

äthylamin vereinigt sich mit Acetessigester zu *Bromäthylamido-α-crotonsäureester*, $CH_3C(NHC_2H_4Br):CH.COOC_2H_5$, Krystalle aus h. Lg., ll. in A. u. Ä., F. 48—50°. IV. Piperidin geht durch Bromäthylphtalimid in *n-Amidoäthylpiperidin*, $C_5H_{10}.N.CH_2.CH_2.NH_2$, fl., K. 183—184°, $C_7H_{16}N_2.2HBr$, Nadeln aus A., über. (B. **24.** 1110 bis 1121. 27/4. [13/4.] Berlin. I. Univ.-Lab.) Wagner.

W. Coblentz u. **S. Gabriel**, *Zur Kenntnis des Dithioäthylamins* (*Diamidoäthyldisulfids*). Aus Äthylmerkaptophtalimid erhält man in alkohol. Lsg. durch Jod das *Diphtalimidoäthyldisulfid*, $(C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.S)_2$, Blättchen, F. 138—139°, wl. in sd. A., ll. in sd. Eg., Salzsäure spaltet es in Phtalsäure u. salzsaures *Diamidoäthyldisulfid*, $(NH_2.CH_2.CH_2S)_2.2HCl$, F. 203°. Die Lösung dieses Chlorhydrates giebt mit NaOH u. Benzoylchlorid das *Dibenzamidoäthyldisulfid*, $(C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH_2.S)_2$, welches, mit PCl_5 erwärmt, in μ-Phenylthiazolin übergeht (**90.** I. 468). Der Vorgang ist noch nicht aufgeklärt, doch kann man annehmen, daſs nur eine Hälfte des Disulfids zur Thiazolinbildung verbraucht wird. (B. **24.** 1122—25. 27/4. [13/4.] Berlin. I. Univ.-Lab.) Wagner.

Ludwig Wolff u. **Paul F. Gans**, *Über Furazancarbonsäure*. Vff. haben Furazanpropionsäure (I) (**90.** II. 991) mit $KMnO_4$ zu Furazancarbonsäure (II) oxydiert, welche durch kaltes Alkali in Cyannitrosoessigsäure (III) u. des weiteren durch Verseifung in Nitrosomalonsäure übergeht:

I	II	III
CH : N>O	CH : N>O	CN
C : N	C : N	C:NOH.
$CH_2.CH_2.COOH$	COOH	COOH

Furazancarbonsäure, $C_3H_2N_2O_3$, Blätter oder Nadeln, aus sd. Bzl., F. 107°, sll. in W., Ä., A., zl. in sd. Chlf. u. Bzl., wl. in CS_2 u. Lg.; $(C_3HN_2O_3)_2Ca + H_2O$, Nadeln, ll. in W.; $C_3HN_2O_3Ag$, Nadeln aus h. W. *Cyannitroessigsäure*, $C_3H_2N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$, F. 103° unter starker Zers., wasserfrei, F. 129° unter starker Zers., Prismen aus Ä. durch Bzl., sll. in W., Ä., A., wl. in Lg., Bzl., CS_2, sd. Kalilauge zers. zu NH_3 u. Nitrosomalonsäure, mit kohlens. Alkali u. Erdalkalien entstehen neutrale Salze der Formel $NC.C(:NOM^I).COOM^I$, welche in wasserfreiem Zustande gelb gefärbt sind, während die sauren Salze farblos sind; $C_3N_2O_3Ag_2$, gelber Nd., l. in h. W.; $C_3HN_2O_3Ag$, weiſse Nadeln aus h. W.; $C_3N_2O_3Ca + 7H_2O$, weiſse Täfelchen, ll. in h. W., weniger in k. W., im Exsikkator verliert es 3 Mol. W., es hinterbleibt ein citronengelbes Pulver mit 4 Mol. W. (B. **24.** 1165—72. 27/4. [15/4.] Straſsburg. Univ.-Lab.) Wagner.

A. Peratoner u. **B. Strazzeri**, *Neue Bildungsweise des Dimethylpyrondicarbonsäureäthers*. Vff. gingen von dem Acetondicarbonsäureäther, $C_2H_5COO.CH_2.CO.CH_2.COOC_2H_5$, aus, auf dessen Na-Salz, $C_2H_5COO.CHNa.CO.CHNa.COOC_2H_5$, Säurechloride zur Einw. gebracht wurden. Das Verfahren von Pechmann zur Darst. des Äthers giebt nur geringe Resultate, bessere erhält man nach dem patentierten Verfahren von Meister, Lucius u. Brünning. Auf das aus dem Ä. dargestellte Na-Salz lieſsen Vff. Chloracetyl einwirken. Das Prod. ist mit dem von Conrad und Guthzeit durch Einw. von Kohlenstoffoxychlorid auf Kupferacetessigäther erhaltenen identisch. Läſst man auf das Natriumsalz des Acetondicarbonsäureäthers verschiedene Säurechloride einwirken, so erhält man andere Derivate des Pyrons. Bei Anwendung von Äthyloxalylchlorid, $ClCO.COOC_2H_5$, entsteht der *Tetracarbonpyronsäureäther*, wie Vff. in der nächsten Mitteilung ausführlich zeigen werden. (Gz. 21. 292—300. 15/3. Palermo. Chem. Lab. d. Univ.) Sachsse.

A. Peratoner u. **B. Strazzeri**, *Synthese des Pyrons und der Chelidonsäure*. Das

Äthyloxalylchlorid wurde mit einigen Modifikationen nach der Methode von ANSCHÜTZ dargestellt. Der durch Einw. desselben auf das Natriumsalz des Acetondicarbonsäureäthers erhaltene *Tetracarbonpyronsäureäther*, $C_{17}H_{20}O_{10}$, mit der nebenstehenden Strukturformel

$$\begin{array}{c} C_2H_5.COO.C.O\,.\,C.COO.C_2H_5 \\ \| \qquad \| \\ C_2H_5.COOC.CO.C.COO.C_2H_5 \end{array}$$

bildet sehr kleine farblose Nadeln, welche bei 90° schm. Er löst sich in A., Bzl., Chlf. u. Essigsäure, wenig in k. Ä., leicht in sd. Ä. Auch in sd. W. ist der Ä. in kleinen Mengen l. u. setzt beim Abkühlen gestreifte Blättchen ab, welche aus sehr zerbrechlichen Nadeln bestehen. Er l. sich in Alkalien, wobei er die für Xanthoverbb. charakteristische gelbe Färbung giebt. Löst man den Ä. in k. verd. Ammoniak auf, so beobachtet man eine flüchtige Gelbfärbung, u. beim Verdampfen erhält man einen krystallinischen, farblosen Rückstand, bestehend aus dem *Pyridontetracarbonsäureäther*, $C_{17}H_{21}O_9N$. Derselbe bildet feine Nadeln, die bei 229° schm. Er ist eine schwache Base, die sich in konz. Säuren l., durch W. aus dieser Lsg. aber gefällt wird.

Bei dem Verseifen des Pyrontetracarbonsäureäthers mit sd. Schwefelsäure (1 : 2) nimmt die Fl. bald nach der Lsg. des Ä. eine gelbe Farbe an, u. es beginnt eine starke Entwickelung von CO u. CO_2, die auch nach Entfernung der Flamme fortdauert. Man kann annehmen, dafs durch die hydratisierende Wirkung der Säure zunächst die Xanthoverb. entsteht, die dann nach folgender Gleichung zerfällt:

$$\begin{array}{c} OH \quad OH \\ C_2H_5.COO.C \quad C.COO.C_2H_5 \\ \| \\ C_2H_5.COO.C.CO.C.COO.C_2H_5 \end{array} + 6H_2O =$$

$$4CO_2 + 4C_2H_5OH + CH_3COCH_3 + 2HCOOH.$$

Die dabei auftretende Ameisensäure würde das CO liefern. Indes bedarf diese Auffassung noch der Bestätigung. Wendet man verdünntere Schwefelsäure an, so erhält man unter gewissen Vorsichtsmafsregeln entweder Chelidonsäure oder Pyron. 3 g des Pyrontetracarbonsäureäthers wurden in 100 ccm verd. Schwefelsäure (1 : 3 nach Gewicht) unter Umschütteln gel. Nach erfolgter Lsg. wurde die farblose Fl. abgekühlt u. der Ruhe überlassen, wobei ein Tl. des Ä. wieder auskrystallisierte. Man filtriert ab u. neutralisiert mit $BaCO_3$ oder $CaCO_3$. Das Gemenge der Ba-Salze wird mit k. W. ausgewaschen u. dann mit h. W. ausgekocht. Aus diesen Lsgg. erhält man ein organisches Barytsalz, welches in k. W. wl. ist. Es wird in das Silbersalz verwandelt u. aus diesem durch HCl die freie Säure isoliert, welche *Chelidonsäure* ist. Aus 3 g des A. werden allerdings nur 0,2 g Säure erhalten. Leichter erhält man die Säure, wenn man den Ä. im geschlossenen Rohre mit dem 20-fachen Gewichte W. u. einigen Tropfen Schwefelsäure 6—8 Stdn. auf 120—130° erwärmt. Die Röhren öffnen sich unter starkem Drucke, u. die Ausbeute ist auch hier nicht grofs.

Aus der Pyrontetracarbonsäure können sich theoretisch durch Elimination von zwei Carboxylen verschiedene Pyrondicarbonsäuren mit Carboxylen in 2.3, 2.5, 2.6, 3.5-Stellung bilden. Es war daher notwendig, scharf nachzuweisen, dafs es sich hier um Chelidonsäure (2.6-Pyrondicarbonsäure) handle. Auf den Rat von LIEBEN haben Vff. die von ihnen erhaltene Säure in eine Pyridonverb. u. diese in ihr Dibromid umgewandelt. Die Eigenschaften des Prod. waren identisch mit denen der natürlichen Chelidonsäure. Dasselbe bildete farblose Nadeln, ll. in h. W., wl. in k. W., mit 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 110—120° u. im Vakuum über Schwefelsäure entweicht. Das verlorene W. wird an der Luft nicht vollständig wieder aufgenommen. Die Säure l. sich in Alkalicarbonaten ohne Färbung der Lsg., in Alkalihydraten unter Gelbfärbung, wobei man während des Kochens den Geruch nach Aceton bemerkt. Die entwässerte Säure schm. bei 230—235°, wobei sich gleichzeitig CO_2 entwickelt. Es bildet sich ein Öl, welches beim Abkühlen fest wird. Das entstandene

Pyron wurde nicht näher untersucht, da schon durch LIEBEN u. HAITINGER bekannt ist, daſs man aus Chelidonsäure nur 30% erhält. Bei Einw. von Ammoniak erhält man die *Ammonchelidonsäure*, $C_7H_5O_5N$, die durch Brom in das Dibromid, $C_7H_5O_5NBr_2 + 2H_2O$, übergeführt wird. Die Eigenschaften dieser Verbb. im Vergleich mit den von LIEBEN u. HAITINGER erhaltenen Präparaten setzten es auſser Zweifel, daſs Chelidonsäure vorlag.

Das *Pyron* wird erhalten, wenn man die Verseifung der Pyrontetracarbonsäure mit verd. Schwefelsäure so lange fortsetzt, bis sich eben eine tiefere Zers. durch Färbung der Fl. u. Gasentwickelung andeutet. Man neutralisiert die Fl. ebenfalls mit Ba- oder Ca-Carbonat. Das warme Filtrat wird auf ein kleines Volum eingedampft u. dann mit geschmolzenem u. ganz neutralem Chlorcalcium gesättigt. Man schüttelt mit Ä. aus u. erhält nach dessen Verdampfung einen festwerdenden Rückstand von der Zus. des Pyrons, $C_5H_4O_2$, aus welchem Pyridon u. Dibrompyridon dargestellt wurden. (Gz. **21.** 300—12. 15/3. Palermo. Chem. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

G. Bertrand, *Derivate der Xylose.* Vf. hat zur Darst. der Xylose Stroh benutzt, welches mit verd. Schwefelsäure verzuckert wurde. Die Ausbeute an krystallisierter Xylose war je nachdem verschieden, mit Weizenstroh ungefähr 2%, mit Haferstroh 4% des angewandten Strohes. Behandelt man Xylose, $CH_2.OH-(CH.OH)_3-COH$, mit Natriumamalgam, so erhält man den entsprechenden Mannit in Form eines Sirups, welcher nach der Methode von MEUNIER (**90.** I 798) mit Schwefelsäure u. Benzaldehyd einen reichlichen Nd. von Dibenzoëacetal liefert, dessen Formel $C_5H_8O_5(CH.C_6H_5)_2$ ist. Dieses Acetal hat die gröſste Ähnlichkeit mit dem von MEUNIER (a. a. O.) beschriebenen Acetal des Sorbits. Bei der Zers. desselben erhält man den *Xylit* als schwach rechtsdrehenden Sirup, $[\alpha]_D$ ungefähr $+0{,}5°$, der vollständig entwässert mit Essigsäureanhydrid u. etwas geschmolzenem Chlorzink das ebenfalls sirupöse Pentacetylderivat, $C_5H_7(C_2H_3O_2)_5$, liefert. Der Xylit kann sich mit Äthylaldehyd nicht verbinden. Vielfache Verss., um ein Benzacetal oder Äthylacetal mit dem Hydrogenationsprod. der Arabinose zu erhalten, waren erfolglos, u. es besteht hierin ein Unterschied zwischen Arabinose u. Xylose. Ein anderer Unterschied besteht in folgendem: Das Kadmiumxylonat besitzt die Eigenschaft, mit dem Bromid u. Chlorid dieses Metalls gut krystallisierende Doppelsalze zu geben, welche man mit dem Cd-Arabonat nicht erhält. Um diese Verb. darzustellen, l. man 1 Tl. Xylose in 5 Tln. W. u. schüttelt die Lsg. in 11 Tl. Brom. Sobald die Lsg. desselben erfolgt ist, überläſst man die Fl. 24 Stdn. lang sich selbst u. vertreibt dann den Überschuſs des Br durch Kochen. Man sättigt dann mit Kadmiumcarbonat, konz. auf die Hälfte u. setzt das gleiche Volum A. zu. Hierdurch erfolgt ein reichlicher Nd. von $(C_5H_9O_6)_2Cd + CdBr_2 + 2H_2O$. Um die entsprechende Verb. mit $CdCl_2$ zu erhalten, entfernt man nach der Behandlung mit Brom die entstandenen HBr durch Bleicarbonat, wobei man eine Lsg. von unreiner Xylonsäure erhält, sättigt diese mit Cd-Carbonat, setzt Chlorkadmium zu u. fällt wie oben mit A. (BPar. [3] **5.** 554—57. 20/4.) SACHSSE.

C. F. Cross und **E. J. Bevan**, *Die Einwirkung von Salpetersäure auf Lignocellulosen.* Verdünnte HNO_3 greift die Lignocellulosen bei Erhitzung auf 60° an. Die Prodd. der Einw. sind ein hellgelbes Derivat der Fasersubstanz und salpetrige Säure. Durch fernere Einw. der letzteren entstehen N_2O in groſser Menge, CO_2, eine sehr geringe Menge NO u. etwas Blausäure. Die Vff. nehmen an, daſs die NOH-Gruppe in das Lignonmolekül eintritt, u. daſs die Verb. dann mit salpetriger Säure nach der Gleichung reagiert:

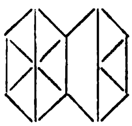
$$\overset{|}{\underset{|}{C}}:NOH + NOH.O = N_2O + H_2O + \overset{|}{\underset{|}{C}}O,$$

wobei also ein Ersatz von 2H durch O stattfindet. Wahrscheinlich ist die Rk. für

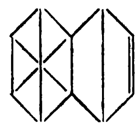
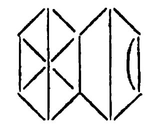
alle Körper, die wie Hydroxime u. Nitrolsäure die Gruppe NOH enthalten, eine allgemeine. Eine Unters. der gasförmigen Rkprodd. bei der Einw. von HNO_3 auf organische Verbb. würde in vielen Fällen zur Aufklärung des Verlaufs der Rk. beitragen. (LChS. [2/4.*]; ChN. **63.** 210.) BODLÄNDER.

Ad. Clauss, *LXXXIII. Über die Konstitution des Benzols.* In vorliegender Abhandlung richtet sich Vf. gegen die Ausführungen ZINCKE's (**91.** I. 580) hinsichtlich der aus seiner Arbeit: „Über die Einw. von Chlor auf Oxybenzoësäuren", gezogenen Schlufsfolgerungen über die Konstitution des Benzols. ZINCKE überschäzt die Beweiskraft der von ihm nachgewiesenen Thatsache, und dürfte man nach Vf. einen allgemeineren Ausdruck über die Entstehungsart der Ketochloride dahin fassen, dafs unter Umständen die Addition am Benzolkern an o-ständigen Kohlenstoffatomen erfolgen kann. Nach der Anschauung des Vf. besteht der Vorgang bei den Additionsrkk. aromatischer Verbb. darin, dafs von den zu der gemeinschaftlichen zentralen Bindung verschmolzenen sechs Valenzen des Benzolkernes entweder einige paarweise, oder auch alle aus diesem Bindungsverhältnis sich lösen, um statt dessen die zur Addition kommenden Atome zu binden. Dabei können die aus der zentralen Bindungsform ausscheidenden Valenzen unter Umständen auch so zur Geltung kommen, wie zwischen je zwei o-ständigen Kohlenstoffatomen ausgeglichene Bindungen; und in diesem Sinne repräsentieren geradezu die zentralen Valenzen auch die doppelten Bindungen der KEKULÉ'schen Formel. Der Ableitung einer einheitlichen Benzolformel auf dem von ZINCKE eingeschlagenen Wege stellt sich als Schwierigkeit der Wechsel der jedesmal die einzelnen inneren Bindungen bildenden Valenzenpaare entgegen. Macht man hingegen die durch nichts bewiesene Annahme, dafs auch für diese inneren Bindungen die Valenzen n u r paarweise zum Effekt kommen können, n i c h t, so ist die Schwierigkeit gehoben. Sehr nahe liegt die Vorstellung, dafs diese eigentümliche Bindungsform, welche den aromatischen Verbb. wesentlich ihren Charakter verleiht, gerade in der nichtpaarweisen Valenzausgleichung, in der gemeinschaftlichen zentralen Verschmelzung der sechs symmetrischen inneren Valenzen besteht. Eine solche Vorstellung erklärt die Thatsache, dafs bei bestimmten Rkk., für welche nicht alle sechs zentralen Valenzen auf einmal in Anspruch genommen werden, wie vor allem bei Additionen, die paarweise Entnahme derselben aus der zentralen Verschmelzung je nach den Umständen in verschiedener Anordnung erfolgen kann. Aber auch bei Aufrechthaltung der Hypothese, dafs alle chemischen Bindungen stets nur in der paarweisen gegenseitigen Ausgleichung zweier Valenzen bestehen müssen, kommt man für das Bzl. zu derselben zentralen Konstitutionsformel. Denkt man sich nämlich nach ZINCKE die paarweisen inneren Bindungen des Benzols „labil", u. zwar so, dafs ein infolge der symmetrischen Natur des Bzl. regelmäfsiger Wechsel der inneren Bindungen statt hat, so gelangt man zu der Vorstellung von gleichmäfsig wiederkehrenden Perioden, deren jede in konstanter Folge dieselbe Anzahl von einzelnen Bildungswechseln umfafst. Sowohl nach der einen als nach der anderen Vorstellung ist die Kraft, welche während jeder Periode von einer jeden der sechs inneren Valenzen einer jeden der fünf anderen gegenüber zum Ausgleich kommt, genau die gleiche, nämlich: der fünfte Teil des Produktes aus Valenzgröfse u. Zeit. Schliefslich bespricht Vf. einige speziellere Einwürfe ZINCKE's, welche an bestimmte aromatische Verbb. angeknüpft sind. Vf. erkennt die KEKULÉ'sche Formel als genügend zur Erklärung einiger Rkk. schon lange an, aber nicht als Konstitutionsformel des Benzols, da sie nicht für alle Rkk. gleich einfache Erklärung bietet. Die vom Vf. z. B. für Chinolin gewöhnlich angewendete Formel (IIa) ist nicht als die alles umfassende Konstitutionsformel, sondern als A u s l ö s u n g s s c h e m a zu betrachten, welches nur einer bestimmten Art von paarweiser Anordnung Ausdruck giebt. Konstitutionsformeln (c) und Auslösungsschemata (a) für folgende Körper sind: Naphtalin (I), Chinolin (II), Isochinolin (III), Anthracen (IV), p-Chinon (V), o-Chinon (VI).

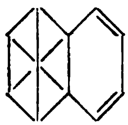
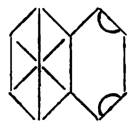
Ic

 ;

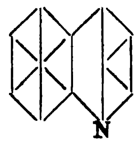
Ia

 oder  ;

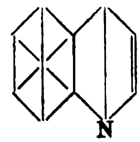
Ia′

 oder  ;

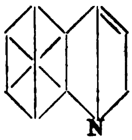
IIc

 ;

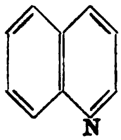
IIa

 ;

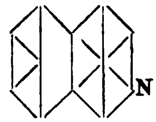
IIa′

 ;

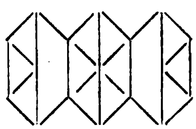
IIa″

 ;

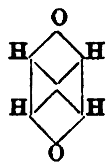
IIIc

 ;

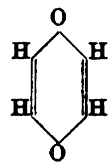
IVc

 ;

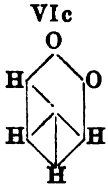
Vc

 ;

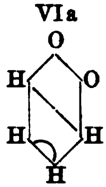
Va

 ;

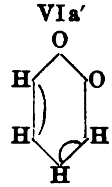
VIc

 ;

VIa

 ;

VIa′

 .

(Jpr. [2.] **43**. 321—43. 2/4. [März] Freiburg i/B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Ad. Claus u. E. Krause, LXXXIV. *Zur Kenntnis des Thymols.* Nach ENGELHARDT u. LATSCHINOFF (1869) sollen beim Sulfonieren des Thymols je nach Umständen drei Monosulfonsäuren entstehen, nämlich die α-, β- und γ-Säure. Von diesen erwies sich die α-Säure durch ihre Oxydation zu Thymochinon als die p-Sulfonsäure, u. ist diese bis jetzt allein genauer untersucht. Derivate derselben sind: 1. o-Bromthymol-p-sulfonsäure, $C_6H(OH)^1Br^6(CH_3)^5(SO_2.OH)^4(C_3H_7)^2$ (F. 55°, farbl., sich braunfärbende Säulchen, krystallwasserhaltig, sehr ll. in W.), erhalten durch Einw. von Brom (1 Mol. in Eg.-Lsg., tropfenweiser Zusatz) auf das Kaliumsalz der Sulfonsäure, Überführen des gewonnenen Kaliumsalzes (farbl. Nadeln) in das Bariumsalz u. Zers. dieses mit Schwefelsäure. Salze: a. *Kaliumsalz*, $C_6H(CH_3)^5(C_3H_7)^2Br^6(OH)^1(SO_3K)^4 + H_2O$, farbl. Nadeln, ll. in W., A.; b. *Natriumsalz*, $Na.C_{10}H_{12}BrSO_4 + 2H_2O$, farbl. Nadeln, ll.; c. *Bariumsalz*, $Ba(C_{10}H_{12}BrSO_4)_2$, farbl. Nadeln aus h. W., wl. in k. W.; d. *Bleisalz*, $Pb(C_{10}H_{12}BrSO_4)_2 + 3H_2O$, farbl. Nadeln, sehr wl. in k. W., l. in sd. W.; e. *Silbersalz*, $Ag.C_{10}H_{12}BrSO_4$, glzd., farblose Säulchen, sich bald bräunend, l. in sd. W.; 2. o-Bromthymol, $C_6H_2(OH)^1(C_3H_7)^2(CH_3)^5Br^6$ (K. 240°, fast farbl., hellgelbes Öl), erhalten durch Erhitzen (150°, Rohr) obigen Kaliumsalzes (1. a)

mit verd. Salzsäure neben schwefelsaurem Salze; 3. (2)-Bromcymochinon, $C_6HO^1(C_3H_7)^2O^4(CH_3)^5Br^6$ (F. 48°, rote, prismatische Säulen aus A., hellgelbe Blättchen bei der Dest. mit Wasserdampf), erhalten neben H_2SO_4 bei der Oxydation der Bromsulfonsäure mit Chromsäure; 4. o-p-Dibromthymol u. o-p-Dinitrothymol (F. 54—55°, gelbe Nadeln) aus o-Bromthymol-p-sulfonsäure mittels Brom (Erwärmen, wss. Lsg.), resp. mittels konz. Salpetersäure. — Die *β-Thymolsulfonsäure* oder *Thymol-o-sulfonsäure*, $C_6H_2(OH)^1(C_3H_7)^2(CH_3)^5(SO_3H)^6$ (farbl., sich bald violett und braun färbende Blättchen, sehr hygroskopisch, zerfliefst an der Luft, geht beim Erhitzen mit Schwefelsäure in die Thymol-p-sulfonsäure über), wird nach Vff. erhalten, wenn man Thymol (gepulvert, gut gekühlt) mit abgekühlter Schwefelsäure (D. 1,8, Temperatur —5°) drei Tage in Eis stehen läfst. Aus dem mittels $BaCO_3$ dargestellten Bariumsalz (s. u.) wird die Säure durch Titrieren mit verd. Schwefelsäure gewonnen. Derivate derselben: 1. *Salze:* a. *Kaliumsalz*, $C_6H_2(OH)^1(C_3H_7)^2(CH_3)^5(SO_3K)^6 + H_2O$, farbl. glzd. Blättchen, wl. in k. W.; b. *Bariumsalz*, $Ba(C_{10}H_{13}SO_4)_2 + 4H_2O$, farblose glzd. Blättchen, sehr wl. in k. W., erhalten aus dem Kaliumsalz durch überschüssiges $BaCl_2$; c. *Silbersalz*, $Ag.C_{10}H_{13}SO_4 + 2H_2O$, prismatische glänzende, bald rotbraun werdende Nadeln, l. in sd. W. 2. p-Bromthymol-o-sulfonsäure, $C_6H(OH)^1(C_3H_7)^2Br^4(CH_3)^5(SO_3H)^6$, sehr unbeständig, wurde noch nicht in fester Form erhalten, dagegen ihr Kaliumsalz (farbl. Blättchen, wasserfrei, sehr wl. in k. W.) und ihr Bariumsalz (farbl., glänzende Blätter aus h. W.), beide durch Bromieren (Br_2 in Eg.) der betr. thymol-o-sulfonsauren Salze dargestellt. 3. p-Bromthymol (hellgelbes Öl) durch Erhitzen (100°, einige Stdn.) des Kaliumsalzes der p-Bromthymol-o-sulfonsäure mit verd. Salzsäure; wird durch Chromsäure zu einem ölartigen Produkte, wahrscheinlich ein Dithymolderivat, oxydiert; giebt mit Brom das o-p-Dibromthymol. Aus der Oxydation des letzteren zu (2) Bromcymochinon ergiebt sich: Sobald das zum Hydroxyl o-ständige Benzolwasserstoffatom durch Br ersetzt ist, also diese Stelle dem Oxydationsmittel unzugänglich wird, vollzieht sich die Oxydation an dem Hydroxyl und dem p-ständigen Bromatom unter Bildung von Chinon. — Rauchende Salpetersäure nitriert sowohl das p-Bromthymol, als auch die p-Bromthymol-o-sulfonsäure zu demselben o-p-Dinitrothymol, wie aus o-Bromthymol-p-sulfonsäure. Ob sich das p-Bromthymol ohne Eliminierung und ohne Verschiebung des Bromatomes nitrieren läfst, soll durch weitere Untersuchungen entschieden werden. — Die von Engelhardt u. Latschinoff mittels rauchender Schwefelsäure bei höherer Temperatur erhaltene γ-Thymolsulfonsäure ist möglicherweise nicht die m-Sulfonsäure, sondern durch etwas Disulfonsäure verunreinigte p-Säure, was durch Unterss. festgestellt werden soll. (Jpr. [2.] **43**. 344—55. 2/4. [März.] Freiburg i. B. Univ.-Lab.) Wachter.

W. Knebel, *Über die Abkömmlinge des Salols.* Bei Einw. von Salpetersäure auf Salol (salicylsaurer Phenyläther) werden zuerst ein, resp. zwei Wasserstoffatome des Oxybenzoyls unter Bildung von Phenyläthern der (a)-m-Nitro- u. der Dinitrosalicylsäure durch Nitryl substituiert, dann wird ein drittes (o- u. p-)Wasserstoffatom aus dem Phenyl genommen, so dafs der o- u. p-Nitrophenyläther der Dinitrosalicylsäure entstehen. Die Trinitrosalole liefern schliefslich bei weiterer Einw. Pikrinsäure. — Dargestellte Verbb.: 1. *Acetylsalol*, $C_6H_4(O.CO.CH_3)CO_2.C_6H_5$ (F. 97°, sternförmige Krystalle aus absol. A.), erhalten durch Erhitzen von Salol (trocken) mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid; 2. α-Mononitrosalol = (a)-m-nitrosalicylsaures Phenyl, $C_6H_3(NO_2)^5(OH)^2(CO_2.C_6H_5)^1$ (F. 150—151°, Nadeln aus Eg.), erhalten a. mittels HNO_3 (D. 1,525) und Eg.-Lsg. von Salol unter Kühlung; β-Nitrosalol tritt hierbei nicht oder nur in Spuren auf; b. durch Erhitzen (120—130°, einige Stunden) von (a)-m-Nitrosalicylsäure (F. 222°), (18 g) mit Phenol (9 g) u. $POCl_3$ (7 g); *Acetylverb.*, $C_{15}H_{11}NO_6$ (F. 118°, weifse Nadeln aus Alkohol). 2. β-Mononitrosalol, $C_{13}H_9NO_5$ (F. 101°, Prismen aus A.), erhalten durch Erhitzen (100°) von β-Nitrosalicylsäure, ($CO_2H : OH : NO_2$ = 1 : 2 : 3) mit Phenol und $POCl_3$; β-Nitroacetylsalol, $C_{15}H_{11}NO_6$

(F. 95°, fest, krystallinisch). 3. Dinitrosalol, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)(CO_2.C_6H_5)$ (F. 183°, Nadeln aus Eg.), erhalten: a. durch Erwärmen (Wasserbad) von Salol (Eg.-Lsg.) mit HNO_3 (D. 1,52), b. aus Acetylsalol (Eg.-Lsg.) und HNO_3 (D. 1,525) ohne Kühlen und ohne Erwärmen; c. aus Salol u. erhitzter HNO_3 (D. 1,4); *Acetylderivat*, $C_6H_2(NO_2)_2O(CO.CH_3)(CO_2.C_6H_5)$ (F. 118°, weiſse Nadeln aus absolutem Alkohol), mittels Essigsäureanhydrid. 4. Dinitrosalicylsaures. o-Nitrophenyl, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)(CO_2.C_6H_4.NO_2)$ (F. 100°, silberglzd. Blättchen aus A.), erhalten durch Eintragen von Salol in mit etwas konz. H_2SO_4 versetzte Salpetersäure (D. 1,525) u. Behandeln des abgepreſsten Prod. mit absol. A. 5. Dinitrosalicylsaures p-Nitrophenyl, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)(CO_2.C_6H_4.NO_2)$ (F. 176°, gelblichweiſse Nadeln aus Eg.), aus HNO_3 (D. 1,525) und Acetylsalol, ferner neben vorig. Körper nach jener Methode (s. 4.) und Kochen des Prod. mit nicht zu viel Eg.; *Acetylderivat*, $C_6H_2(NO_2)_2(O.CO.CH_3)(CO_2.C_6H_4.NO_2)$ (F. 156°), mittels Essigsäureanhydrid. (Jpr. [2.] **43**. 378—89. 2/4. [Febr.] Leipzig. Lab. von E. v. MEYER.) WACHTER.

Carl Böttinger, *Über Anilbrenztraubensäure.* Anilbrenztraubensäure spaltet schon beim Übergieſsen mit Kalilauge Anilin ab, u. wurden z. B. aus 0,4747 g Säure 25 ccm W. u. 2 ccm konz. Lauge mittels HCl 0,1664 g salzsaures Anilin gewonnen, d. h. weniger als die Hälfte der bei vollständiger Spaltung möglichen Menge. Eine Folge dieses labilen Baues ist das Verhalten der *Anilbrenztraubensäure*, $C_9H_9NO_2$ (F. 122° unter Zersetzung, kreideweiſses Pulver, sehr wl. in Chlf.), gegen Brom, mit welchem (6 g) dieselbe (5 g suspendiert in 80 ccm Chlf.) Tribromdianilidobrenztraubensäure, $C_{15}H_{12}Br_3N_2O_2$ (F. 264° unter Zers., weiſse Nadeln aus sd. A.), liefert. Letztere Säure ist sehr beständig, ll. in verd. Natronlauge, mit gelber Farbe l. in konz. HCl oder konz. H_2SO_4, schmeckt metallisch u. intensiv bitter. Die alkal. Lösung kann stundenlang gekocht werden, ohne daſs sich die Säure zersetzt. Konz. Natronlauge fällt aus der alkal. Lsg. flockiges, gelatinöses Salz. Die ammoniakalische Lsg. der Säure giebt mit Silbernitrat einen weiſsen, in Ammoniak l. Nd. Da die CARIUS'sche Methode faſst genau zwei Drittel der im ganzen vorhandenen Brommenge ergab, so läſst sich auf eine verschiedene Lagerung der Bromatome in der Säure schlieſsen. (A. **263**. 125—28. 14/3. [7/2.] Worms.) WACHTER.

J. T. Hewitt, *Citrakonfluorescein.* Zum weiteren Vergleiche des Citrakonsäureanhydrids mit dem Maleïnsäureanhydrid, welch letzteres nach LUNGE u. BURCKHARDT ein Fluorescein giebt, hat der Vf. auf Citrakonsäureanhydrid Resorcin in Ggw. von H_2SO_4 einwirken lassen u. gefunden, daſs es ebenfalls das entsprechende Fluorescein bildet. Dasselbe ist ll. in A. u. Eg., u. zl. in W., die wss. Lsg. hat gelbbraune Farbe u. grüne Fluoreszenz, die weniger lebhaft ist als die des gewöhnlichen Fluoresceïns. (LChS. [2/4.*]; ChN. **63**. 209.) BODLÄNDER.

Henry E. Armstrong, *Die Funktion des Chlors in Säurechloriden dargelegt am Sulfurylchlorid.* Eine groſse Anzahl von Versuchen, die in des Vfs. Laboratorium in den letzten Jahren angestellt worden sind, zeigen, daſs Sulfurylchlorid auf aromatische Verbb. einfach als Chlorierungsmittel wirkt. Sulfurylchlorid wird sehr leicht durch direkte Vereinigung von SO_2 mit Chlor in Ggw. eines Katalyten, wie Campher, Holzkohle oder Essigsäure, dargestellt, aber bei seiner Bildung wird wenig Wärme entwickelt. Es ist eine sehr bewegliche Fl. von niedrigem K. u. wird nur langsam von W. oder Alkalien angegriffen; es ist eine sehr indifferente Substanz, die keine von den Eigenschaften besitzt, die man gewöhnlich den Säurechloriden zuschreibt. Der Verf. stellt es in Zweifel, ob überhaupt dem Chlor in den Säurechloriden eine besondere Aktivität zukomme. Acetylchlorid ist allerdings sehr aktiv; Benzoylchlorid ist es aber in weit geringerem Grade, und manche andere Säurechloride werden nur langsam durch W. angegriffen. Es scheint, daſs im Sulfurylchlorid das Chlor nur lose gebunden sei, und daſs letzteres leicht durch solche Substanzen, die dafür eine

gröſsere Verwandtschaft besitzen, entzogen wird. Beim mäſsigen Erwärmen von Naphtalin mit Sulfurylchlorid wird ersteres in Tetrachlorid verwandelt, u. SO_2 entweicht. Der SO_2-Rest besitzt demnach keine starke Affinität. Die Ansicht, daſs die Aktivität der Säurechloride auf ihren Sauerstoff und nicht auf ihr Chlor zurückgeführt werden muſs, wird wesentlich durch die Versuche von WAGNER u. SAYTZEFF u. die neueren von PAWLOW über die Einw. von Zinkalkylen auf Säurechloride gestützt, welche den Sauerstoff u. nicht das Chlor angreifen:

$$R.COCl + Zn(CH_3)_2 = R.C(CH_3)Cl(OZnCH_3).$$

Vielleicht muſs auch die Aktivität der Chlorsulfosäure, SO_3HCl, nicht so sehr ihrem Chlor als dem sauerstoffhaltigen Radikal zugeschrieben werden, welche Ansicht dadurch gestützt wird, daſs die Verb. $SO_3(C_2H_5)Cl$ sehr inaktiv ist. Beide Körper wirken hauptsächlich sulfonierend u. vielleicht nur als Träger der SO_3; sie werden leicht in SO_3 u. HCl, bezw. C_2H_5Cl gespalten, u. die im Falle der SO_3HCl beobachtete Bildung von Säurechloriden (Sulfochloriden) wird vielleicht indirekt durch die gemeinsame Einw. von SO_3 und HCl herbeigeführt, ähnlich wie Acetylchlorid durch die vereinte Einw. von HCl u. Phosphorsäureanhydrid auf Essigsäure entsteht.

Pyrosulfurylchlorid, $S_2O_5Cl_2$, welches, wiewohl es von W. nur langsam angegriffen wird, eine sehr aktive Substanz ist, wirkt auch chlorierend, so, als wenn es aus SO_3 und SO_2Cl_2 bestände; in einigen Fällen führt es zur Entstehung einer sehr groſsen Menge Sulfochlorid, welches vielleicht ein direktes Prod. seiner Einw. ist. Es muſs selbst bei diesem Chlorid nicht angenommen werden, daſs das Chlor besonders aktiv sei. — Eine Beschreibung der einzelnen Beobachtungen über die Einw. der verschiedenen Sulfurylverbb. wird später gebracht werden. (LChS. [2/4.*]; ChN. **63.** 210.)

BODLÄNDER.

Robert Otto u. **Julius Tröger**, *Thioanhydride von aromatischen Thiosulfosäuren und Polythiosulfosäuren.* Anknüpfend an eine Beobachtung BLOMSTRAND's haben Vff. Jod auf Thiosulfonsäuren wirken lassen. I. Verss. mit *Toluolthiosulfonsäuresalz.* p-Toluolthiosulfos. K. wird durch Jodjodkaliumlsg. hauptsächlich nach:

$$2C_7H_7.S_2O_2K + J_2 = 2KJ + (C_7H_7SO_2)_2S_2$$

in eine Tetrathionverb. (Toluolsulfthiosulfonsäureanhydrid) verwandelt, daneben entsteht eine Trithionverb., $(C_7H_7SO_2)_2S$ (Toluolthiosulfonsäurethioanhydrid), und eine Pentathionverb., $(C_7H_7SO_2)_2S_3$ (Toluoldisulfthiosulfonsäureanhydrid). Durch alkohol. Jodlsg. entsteht die Tetra- u. Pentathionverb. neben wenig Trithionverb. Die Pentathionverb. ist unl. in Bzn. u. Ä., F. 180—182°, die Tri- u. Tetrathionverb. ist darin l. Erhitzt man die Tetrathionverb. lange genug mit Lösungsmitteln von hinreichend hohem K. — z. B. Eg. —, so erfolgt Spaltung nach:

$$2(C_7H_7SO_2)_2S_2 = (C_7H_7SO_2)_2S + (C_7H_7SO_2)_2S_3.$$

II. Die Trithionverb. wird leicht nach:

$$C_7H_7SO_2Na + C_7H_7SO_2SNa + J_2 = 2NaJ + (C_7H_7SO_2)_2S$$

erhalten, F. 133—134°. III. Nach SPRING wird Thiosulfat nach:

$$Na_2S + Na_2SO_3 + J_2 = Na_2S_2O_3 + 2JNa$$

gebildet, entsprechend sollte nach:

$$Na_2S + C_7H_7SO_2Na + J_2 = 2NaJ + C_7H_7S_2O_2Na$$

Thiosulfonsäuresalz entstehen. Dies ist thatsächlich der Fall und zeigt, daſs bei dieser Rk. nicht, wie SPRING meint, zwei Reste unter Schwefelbindung zusammentreten, sondern, daſs aus dem Na_2S Schwefel eliminiert wird, der sich mit dem intakt bleibenden Sulfinsäuresalz vereinigt. IV. Chlor wirkt ähnlich dem Jod, doch

bildet sich auch Chlorschwefel und daraus Schwefelsäure, sowie Toluolsulfonchlorid und daraus Toluolsulfosäure:

$$C_7H_7SO_2SNa + Cl_4 = SCl_2 + NaCl + C_7H_7SO_2Cl.$$

IV. Die Verb. $(C_7H_7SO_2)_2S$ krystallisiert nach BRUGNATELLI monosymmetrisch, 2,8289 : 1 : 3,2212, γ 60° 7'; die Verb. $(C_7H_7SO_2)S_2$ wahrscheinlich tetragonal, 1 : 2,732. B. Verss. mit Benzolthiosulfosäuresalz. Durch J entsteht aus dem K-Salz die Verb. $(C_6H_5SO_2)_2S$, F. 133—134°, monosymmetrisch, 2,8320 : 1 : 2,8280, β 67° 6', $(C_6H_5SO_2)_2S_2$, und $(C_6H_5SO_2)_2S_3$, Chlor bildet aus dem K-Salz ebenfalls diese drei Verbb., der Reaktionsverlauf ist aber noch nicht zu beherrschen. $(C_6H_5SO_2)_2S_2$, monosymmetrisch, 2,2740 : 1 : 1,7425, β 61° 30'; $(C_6H_5SO_2)_2S_3$, tetragonal mit trapezoedrischer Hemiëdrie, 1 : 2,404. C. Die beschriebenen Thioanhydride l. sich beim Erwärmen in wss. KHO oder K_2S., nascierender H. reduziert zu Toluol-, bezw. Benzolsulfhydrat, molekulares Ag entschwefelt die Pentathionverb. des Benzols unter Bildung von Toluolsulfoxyd u. Toluolsulfosäure. D. Jod wirkt auf ein Gemenge von Na_2S u. äthylsulfinsaurem Na unter Bildung von äthylthiosulfinsaurem Na, Thioanhydride wurden nicht gebildet. (B. **24**. 1125—45. 27/4. [11/4.] Braunschweig. Techn. Hochsch.) WAGNER.

Robert Otto u. **Julius Tröger**, *Über die Einwirkung von Jod auf Benzolsulfinsaures Natrium bei Gegenwart von Merkaptanen.* Die Einw. erfolgt nicht wie die von Jod auf sulfinsaure Salze bei Ggw. von Thiosulfosäuren, also z. B. nach:

$$C_6H_5SO_2Na + C_6H_5SNa + J_2 = C_6H_5SO_2SC_6H_5 + 2NaJ,$$

sondern es werden die Merkaptide in Disulfide verwandelt:

$$2C_6H_5SNa + J_2 = 2NaJ + (C_6H_5S)_2.$$

(B. **24**. 1146—47. 27/4. [11/4.] Braunschweig. Techn. Hochsch.) WAGNER.

Robert Otto u. **Adelbert Rössing**, *Beiträge zur Kenntnis aromatischer und aliphatischer Thiosulfosäuren.* I. *Über die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthyläthers auf Alkalisalze aromatischer Thiosulfosäuren.* Der Ester wirkt auf sulfinsaures Salz bekanntlich (B. **18**. 2493) nach:

$$RSO_2Na + ClCOO.C_2H_5 = NaCl + R.SO_2C_2H_5 + CO_2,$$

also unter Bild. von Sulfinsäureestern, während Halogenalkyle die isomeren Sulfone erzeugen. Aus thiosulfosauren Salzen bildet der Chlorkohlensäureester weder deren Ester noch Sulfone, sondern im wesentlichen Disulfoxyde mit zwei gleichen aromatischen Radikalen, Sulfinsäuren, deren Ester u. Thioanhydride von Thiosulfosäuren unter Abscheidung von CO_2 u. S. Die Rk. verläuft wahrscheinlich nach:

$$\text{Ia.}\ C_7H_7SO_2.SK + ClCOO.C_2H_5 = KCl + C_7H_7SO_2S.COO.C_2H_5$$
$$C_7H_7SO_2.S.COO.C_2H_5 = S + CO_2 + C_7H_7SO_2.C_2H_5$$
$$C_7H_7SO_2S.COO.C_2H_5 + H_2O = S + CO_2 + C_2H_5OH + C_7H_7SO_2H$$
$$4(C_7H_7SO_2.S.COO.C_2H_5) + 2H_2O =$$
$$S_2 + 4CO_2 + 4C_2H_5OH + C_7H_7SO_2.S.C_7H_7 + (C_7H_7SO_2)_2S_2.$$

Die Tetrathionverb. ist zwar nicht unter den Reaktionsprodd. aufgefunden, wohl aber die Tri- u. Pentathionverb., in die sie leicht zerfällt (vergl. oben OTTO und TRÖGER). Daraus, daſs bei der Rk. nicht der Thioäther entsteht, sondern unter anderen der Sulfinsäureester, schlieſsen Vff., daſs das toluolthiosulfosaure K nicht $S^{VI}(C_7H_7)(O)_2(SK)$ sein kann, sondern die Formel $S^{VI}(C_7H_7)OS(OK)$ haben muſs. Der hieraus entstehende isomere des normalen Thioäthers, nämlich $S^{VI}(C_7H_7)OS(OC_2H_5)$, geht durch S-Abspaltung u. Verwandlung des sechswertigen Schwefels in vierwertigen, in Toluolsulfinsäureester über, $S(C_7H_7)O.OC_2H_5$.

II. *Einwirkung von PCl_5 auf Alkalisalze von Thiosulfosäuren.* Nach SPRING's Angabe soll äthylthiosulfosaures Na mit PCl_5 ein Chlorid liefern, hiernach und, weil es sich unter S-Abspaltung beim Erhitzen zers., käme ihm die Formel $S^{VI}(C_2H_5)OS$.

OCl zu, während sonst das Na-Salz als $S^{VI}(C_6H_5)O_2.SNa$ reagiert. Aus PCl_5 und benzolthiosulfosaurem K entsteht nun nach:

$$2C_6H_5SO_2.SK + PCl_5 = PCl_3 + KCl + (C_6H_5SO_2)_2S_2$$

die oben bei Otto u. Tröger beschriebene Tetrathionverbind., das Thioanhydrid der Sulfothiobenzolsulfonsäure. Statt ihrer treten in der Regel ihre Spaltungsprodd., die Tri- u. Pentathionverbb. auf. Mit äthylthiosulfosaurem Salze verläuft die Rk. jedenfalls ähnlich, das Prod. enthält sehr wenig Chlor, kann aber, wie Spring auch beobachtete, in das Thiosulfat durch KOH wieder übergehen. Das ist aber auch eine Eigenschaft der Thioanhydride. (B. **24**. 1147—56. 27/4. [11/4.] Braunschweig. Techn. Hochsch.) Wagner.

Ad. Claus, LXXXV. *Über die Bildung von Alkylketonen aus Halogenderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe.* Infolge einer Notiz von Schweitzer (**91**. I. **616**): „Über die Acetylierung aromatischer Halogensubstitutionsprodukte“ macht Vf. behufs ungestörter Fortsetzung von Unterss. folgende Mitteilungen: Vf. u. Neukranz fanden, dafs aus den Monohalogenderivaten des Toluols nach der gewöhnlichen Chloraluminiumreaktion in CS_2-Lsg. durch die Chloride der Fettsäuren leicht *Alkyltolylketone* entstehen, welche im Tolylreste halogenisiert sind. a. Es erfolgt die Umsetzung der *o-Halogentoluole* mit Acetylchlorid unter Einführung des Acetylrestes in die p-Stellung zum Halogenatom u. daher Bild. von Halogenderivaten des m-Tolylmethylketons; b. die Acetylierung der in *p-Stellung* halogenisierten Toluole, wo die p-Stellung zum Halogenatom der Substitution unzugänglich ist, erfolgt schwieriger als bei (a), u. bilden sich hierbei keine einheitlichen Prodd. (Hauptprodd. sind Ketone, welche sich durch Eintritt des Acetylrestes in die o-Stellung zum Halogen ableiten); c. die *m-Halogentoluole* liefern bei der Acetylierung äufserst leicht infolge Orientierungswirkung beider vorhandenen Substituenten jede nur ein Keton mit dem Acetylreste in p-Stellung zum Halogenatom. — Erhaltene Verbb.: 1. o-Chlor-a-m-acetyltoluol, $C_6H_3(CH_3)^1(CO.CH_3)^3Cl^6$ (K. 238—242°, farblose, stark lichtbrechende Fl. von angenehmem Geruche), liefert das *Oxim* (F. 112°, gelbliche Nadeln aus A.), wird zu p-Chlor-m-toluylsäure, $C_6H_3(CH_3)^1(CO_2H)^3Cl_6$ (F. 209°, farblose Nadeln, identisch mit der von Jacobsen (B. **18**. 1761) beschriebenen Säure) u. (4)-Chlorisophtalsäure, $C_6H_3(CO_2H)_2^{1.3}Cl^6$, oxydiert; 2. o-Brom-a-m-acetyltoluol, $C_6H_3(CH_3)^1(CO.CH_3)^3$ Br^6 (K. 262—264°, farblose Fl., stark lichtbrechend, angenehmer, aromatischer Geruch) mittels Acetylchlorid u. Al_2Cl_6 bei der Siedetemperatur des CS_2; *Oxim* (F. 104°, weifse Nadeln); *Oxydationsprodukte:* p-Brom-m-toluylsäure, $C_6H_3(CH_3)^1$ $(CO_2H)^3Br^6$ (F. 209°, Nädelchen; B. **14**. 2352), und (4)-Bromisophtalsäure, C_6H_3 $(CO_2H)_2^{1.3}Br^6$ (F. 287°, kaum krystallinisch, mehr gallertartig); 3. m-Chlor-a-o-acetyltoluol, $C_6H_3(CH_3)^1Cl^3(CO.CH_3)^6$ (K. 239—240°, farblose Fl., Geruch angenehm aromatisch); *Oxim* (F. 116°, farblose Nadeln); *Oxydationsprodukte:* p-Chlor-o-toluylsäure (F. 166°) u. p-Chlorphtalsäure (F. 148°); 4. m-Brom-a-o-acetyltoluol, $C_6H_3(CH_3)^1$ $Br^3(CO.CH_3)^6$ (K. 257—258°, farblose Fl., angenehm aromatischer Geruch); *Oxim* (F. 97°, fadenartige Nadeln); *Oxydationsprodukte* mit $KMnO_4$: p-Brom-o-toluylsäure (F. 187°) u. p-Bromphtalsäure (F. 168°). — Auch die Monohalogenderivv. der *Xylole* liefern mit den Chloriden der fetten Säuren entsprechende Alkylketone, u. erhielt z. B. Osthoff aus (4)-Chlor-m-xylol ziemlich leicht u. als einziges Methylketon das Methylketon (K. 258—260°, farbloses Öl, Geruch aromatisch), dessen Oxim (farblose Nadeln) bei 103° schm. — Die Acetylierung von Dihalogenverbb. der aromatischen Reihe gelang nicht, so dafs mit dem Vorhandensein von zwei Halogenatomen an demselben Benzolkerne die Fähigkeit, auf diesem Wege Alkylketone zu bilden, aufgehoben zu sein scheint. (Jpr. [2.] **43**. 355—63. 2/4. [März.] Freiburg i/B. Univ.-Laborat.) Wachter.

C. Liebermann, *Über Allozimmtsäure.* Vf. giebt eine neue Methode zur Ge-

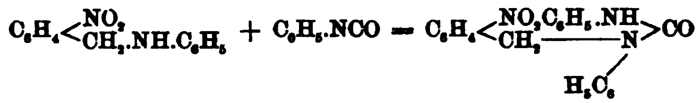
winnung von Allozimmtsäure, die auf der Darst. des Anilinsalzes beruht. Letzteres, $(C_9H_8O_2)_2.C_6H_7N$, scheint mit dem isozimmtsauren Anilin identisch, was auch E. ERLENMEYER nach brieflicher Mitteilung annimmt. Wahrscheinlich ist demnach die Isozimmtsäure nur eine dimorphe, sehr labile Form der Allozimmtsäure. Beschrieben werden noch saures, allozimmtsaures p-Toluidin, $(C_9H_8O_2)_2C_7H_9N$, Nadeln aus W., F. 79—80°; allozimmtsaures Phenylhydrazin, $C_9H_8O_2.C_6H_8N_2$, Blättchen oder Nadeln aus h. Bzl., l. in Bzl., fällbar durch Lg., F. 74°; zimmtsaures Phenylhydrazin, $C_9H_8O_2.C_6H_8N_2$, Nadeln aus sd. W., wl. in k. W. u. Bzl., F. 110°; hydrozimmtsaures Phenylhydrazin, Nadeln. F. 57°; allozimmtsaures Tropin, $C_9H_8O_2.C_8H_{15}NO$, F. 138°; zimmtsaures Tropin ist ölig.

Der Methylester der Allozimmtsäure liefert mit Br in CS_2 zum grofsen Teil Zimmtsäureesterdibromid, zum kleineren (10—30%) Allozimmtsäureesterdibromid, $C_9H_7Br_2O_2.CH_3$, Kryställchen aus sd. PAe., F. 52—53°. Bei der Entbromung der Verb. mittels Zn u. Methylalkohol entsteht neben wenig (10%) Allozimmtsäureester hauptsächlich Zimmtsäureester. (B. **24.** 1101—1110. 27/4. [13/4.] Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

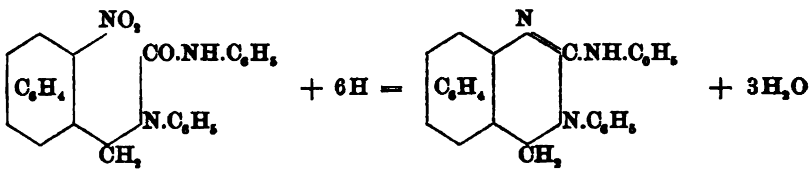
Martin Krüger, *Über Betaïne von Pyridinbasen* (Schlufs von **91.** I. 878). Das nach ZANONI-HESEKIEL (B. **18.** 910. 3091) aus Glycerin, P_2O_5 u. Acetamid erhältliche *β-Methylpyridin* oder *β-Picolin* (K. 141—143°) giebt bei Einw. (100°) von Chloressigsäure (gleiche Teile) *β-Picolinbetaïnchlorhydrat*, $C_6H_7NCl(CH_2.CO_2H)$ (F. 189° unter Zers., vierseitige, farblose, glasglänzende Prismen aus A., ll. in h. A., W., wl. in k. absol. A.), aus welchem a. mittels feuchtem Silberoxyd das *β-Picolinbetaïn*, $C_6H_7N(OH)(CH_2.CO_2H)$ (Abgabe von 1 Mol. H_2O unter 100°, mikr., rhombische Blättchen); b. mittels $PtCl_4$ das Salz $(C_8H_9NO_2.HCl)_2PtCl_4$ (Z. 222°, orangerote, sechsseitige Tafeln, ll. in h. W.) gewonnen werden. — Basische Salze des β-Picolinbetaïns: 1. *Basisches β-Picolinbetaïnchlorhydrat*, $C_8H_9NO_2.HCl + C_8H_9NO_2.H_2O$ (kleine, derbe Krystalle), als Ausscheidung aus der alkoh. Lsg. gleicher Moleküle des β-Picolins u. seines HCl-Salzes; 2. *β-Picolinbetaïnchlorhydratpyridinbetaïn*, $C_8H_9NO_2.HCl + C_7H_7NO_2.H_2O$ (rechteckige Blättchen aus absolutem A.), als Ausscheidung aus der alkoh. Lsg. gleicher Moleküle von Pyridinbetaïn u. salzs. β-Picolinbetaïn. — Aus Chloressigsäureäthyläther u. β-Picolin entsteht das *Chlorid* des *β-Picolinbetaïnäthylesters* (Z. 153°, rosarotes Krystallpulver, nicht umkrystallisierbar), u. aus diesem das *Platindoppelsalz*, $(C_{10}H_{14}NO_2Cl)_2PtCl_4$ (Z. 207°, orangerote, vierseitige Prismen aus h. W.). Letzteres ist von den drei isomeren Verbb. im W. am schwersten l. u. kann daher zur Isolierung des β-Picolins aus dem käuflichen Picolin dienen. — In analoger Weise stellte Vf. aus *Äthylpiperidin* (K. 128°, CAHOURS, erhalten aus Piperidin, C_2H_5J u. NaOH) folgende Verbb. dar: 1. Mittels Einw. von Chloressigsäureäthyläther: a. *Chlorid des Äthylpiperidinbetaïnäthyläthers*, $C_7H_{15}NCl(CH_2.CO_2.C_2H_5)$ (glänzende Blättchen); *Platindoppelsalz*, $(C_{11}H_{22}NO_2Cl)_2PtCl_4$ (F. 150°, orangegelbe, rhombische Blättchen aus wss. A.); b. *Äthylpiperidinbetaïn*, $C_9H_{17}NO_2$ (teilweiser Verlust an Krystallwasser schon beim Trocknen über H_2SO_4, weifse Blättchen aus A.); 2. mittels Chloressigsäure entsteht die Verb. $C_9H_{17}NO_2.HCl$ (F. 186—187° unter Zers., mikr., länglich vierseitige Blättchen, ll. in A., W., sehr hygroskopisch. — Aus obigem ergiebt sich hinsichtlich der Betaïne der Pyridinbasen u. a. folgendes: 1. Es lassen sich nach den HOFMANN'schen u. LIEBREICH'schen Methoden die Betaïne von Pyridin, β-Picolin u. Äthylpiperidin in sehr guter Ausbeute bequem darstellen; 2. Chloressigsäure wirkt auf die Basen erst bei 100°, u. zwar vom Pyridin zum Äthylpiperidin mit abnehmender Heftigkeit; 3. Chloressigsäureäthylester bildet schon bei gewöhnlicher Temperatur Additionsprodd.; 4. die Betaïne der Pyridinreihe verhalten sich analog jenen der Fettreihe, sie zeigen vorwiegend basischen Charakter, doch hat die Carboxylgruppe ihre Reaktionsfähigkeit noch bewahrt (siehe Ester); 5. das Pyridinbetaïn bildet als Base mit starken anorganischen Säuren gut krystallisierende

Salze, ebenso mit Pikrinsäure, keine mit flüchtigen u. schwachen organ. Säuren; 6. die Betaïne sind einsäurige Basen (Ausnahme bei Pyridinbetaïn der Chromsäure gegenüber); 7. die Betaïne bilden mit Halogenwasserstoffsäuren leicht basische Salze, wobei in einem Moleküle Betaïne verschiedener Pyridinbasen vorhanden sein können; 8. in wss. Lsgg. der Betaïne entstehen durch fast alle Alkaloidreagenzien Ndd.; 9. die freien Basen der Betaïne geben bei oder gegen 100° ein Molekül W. ab; 10. die basischen Destillate beim Erhitzen des Pyridins enthalten nur Pyridin. (Jpr. [2.] **43.** 364—77. 2/4. Berlin. Physiolog. Inst. d. Univ.) WACHTER.

C. Paal u. **A. Bodewig**, *Zur Kenntnis der Chinazoline.* o-Nitrobenzylanilin u. Phenylcyanat vereinigen sich nach:

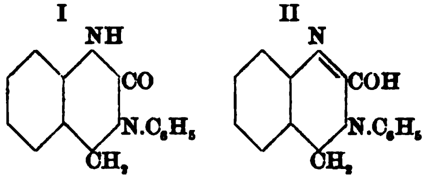


zum *o-Nitrobenzyldiphenylharnstoff*, $C_{20}H_{17}N_3O_3$, Blättchen aus A., F. 124—125°, bis auf Lg. in org. Lösungsmitteln ll., durch dessen Reduktion nach:



die Vff. 2-Anilido-3(n)-phenyldihydrochinazolin zu erhalten hofften. Bei der Reduktion u. Ringschließung wird aber auch Anilin abgespalten, u. es entsteht *3(n)-Phenyl-2-ketotetrahydrochinazolin* (I) *(3n-Phenyl-2-oxydihydrochinazolin* (II):

I II



Nadeln aus A., F. 170°, ll. in Bzl., wl. in A. u. Ä., kaum l. in Lg. Mit dieser Base sollte identisch sein das *Benzophenyldihydroacimiazin* von SÖDERBAUM u. WIDMAN (**90.** I. 260), die Basen sind aber verschieden. Es bleibt aufzuklären, worauf die Verschiedenheit beruht, vielleicht liegen zwei beständige tautomere Formen vor. (B. **24.** 1157—61. 27/4. [15/4.] Erlangen. Univ.-Lab.) WAGNER.

E. Grimaux u. **A. Arnaud**, *Umwandlung des Cupreïns in Chinin.* Das von PAUL u. COWNLEY aus Quina cuprea oder Remijia pedunculata ausgezogene Cupreïn ist eine in Alkalien l. Base, welche sich mit Eisenchlorid färbt u. Phenolcharakter zu haben scheint. Ihre Formel, $C_{19}H_{22}N_2O_2$, scheint zu der des Chinins, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, dieselbe Beziehung zu haben wie die des Phenols zu seinem Methyläther, C_7H_8O. Erhitzt man Cupreïn mit der theoretischen Menge Natrium in methylalkoh. Lsg. einige Stunden mit überschüssigem Jodmethyl am Rückflußkühler, so entsteht Chinin oder Methylcupreïn. Die Rk. wird dadurch kompliziert, daß sich sekundär noch Jodmethyl zu Jodmethylaten des Chinins anlagert, die indes mit den Jodmethylaten des natürlichen Chinins identisch sind. (Cr. **112.** 774—75 [13/4.*].) SACHSSE.

Fried. Adermann, *Beiträge zur Kenntnis der in der Corydalis Cava enthaltenen Alkaloide.* Die getrockneten und gepulverten Wurzelknollen der genannten Pflanze wurden bei 25° C. mit 80—85%-igem A. erschöpft, die Extrakte im luftverdünnten Raume vom A. befreit und die Rückstände nach dem DRAGENDORFF'schen Ausschüttelungsverfahren weiter unters. Bzl. nahm besonders reichlich, sowohl aus der sauren, wie alkal. Fl. krystallinische Substanzen auf, und die mit PAe. erschöpfte

alkal. Fl. gab ihren Alkaloidgehalt leicht an Chlf. ab. Auch Ä. extrahierte letzteren leicht aus der sauren Fl. Wird der in Ä. unl. Rückstand nunmehr mit Chlf. behandelt, so erhält man eine Base, welche mit derjenigen des Chloroformauszuges beim ersten Verfahren identisch war. Von den drei Basen, welche Vf. isolierte, war die eine mit dem *Hydroberberin* von COURT, $C_{20}H_{21}NO_4$, isomer, lieferte, mit CrO_3 oxydiert, Berberin, unterschied sich aber von ersterem durch F. 138° (das Hydroberberin schm. bei 160°) u. sein optisches Verhalten; die Base ist ein tertiäres Monamin. — Der in Chlf. l. Teil der Corydalisalkaloide enthielt neben Berberin ein Alkaloid, welches sich ähnlich wie Coffeïn verhielt. Seine Zus. ist $C_{22}H_{21}NO_4$, giebt im Gegensatz zur ersten Base, welche keine bemerkenswerte Rkk. besitzt, mit konz. H_2SO_4 eine gelbliche, in der Kälte langsam, beim Erwärmen sich prachtvoll violett färbende Lsg. ERDMANN's Reagens färbt sich braunrot, FRÖHDE's Reagens violett (oder grün mit rotvioletten Streifen), Selenschwefelsäure hellviolett, Salpeter-H_2SO_4 blauviolett und $K_2Cr_2O_7$ + H_2SO_4, wie Strychnin, violett mit einem Stich ins Rötliche. Wird die Lsg. der Base mit konz. HCl überschichtet u. dann mit Chlorwasser, so entsteht eine rote Zone; beim Umschütteln färbt sich die ganze Fl. kirschrot. Vf. nennt die Base *Corydalin*, erinnert aber dabei an die Ähnlichkeit mit dem Fumarin von REICHWALD (**89**. I. 721), $C_{21}H_{19}NO_4$, welches indessen optisch inaktiv ist u. sich auch in seinen Löslichkeitsverhältnissen, sowie einigen Farbenreaktionen vom Corydalin unterscheidet. — Die dritte Base konnte nicht krystallisiert erhalten werden; die klebrige M. gab mit den verschiedenen Alkaloidreagenzien Fällungs- und Farbenrkk. (Diss. Dorpat. 1890. RPha. **2**. 43—44. 11/4.) PROSKAUER.

W. R. Dunstan u. **W. H. Ince**, *Beiträge zur Kenntnis der Aconitalkaloide. I. Teil. Über das krystallinische Alkaloid von Aconitum napellus.* (JCh. **59**. 271 bis 287. — C. **91**. I. 803.) ARENDT.

A. E. Tutton, *Die Krystallformen des Aconitins aus Aconitum napellus.* (JCh. **59**. 288—90. — C. **91**. I. 829.) ARENDT.

Physiologische Chemie.

Georg Ruge, *Asche von Ranunculus fluitans.* Die Asche wurde durch vorsichtiges Verkohlen der bei 100° getrockneten Pflanzenteile dargestellt. Nachdem die Kohle möglichst verglimmt war, wurde die Asche mit W. ausgelaugt, dann der Rückstand weifs gebrannt u. schliefslich der Verdampfungsrückstand des W. mit der Asche wieder vereinigt. Aschengehalt: 14,349% der Trockensubstanz. 100 Tle. Asche enthielten:

K_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	KCl	SO_3	P_2O_5	CO_2	SiO_2
6,33	40,53	4,00	0,33	0,19	0,41	5,17	2,61	0,81	9,34	30,71.

Vf. sagt, dafs er die geringen Mengen Natrium vernachlässigt u. daher mit als Kalium bestimmt habe. (ApZ. **6**. 208. 11/4.) SACHSSE.

E. Tietze, *Hämoglobingehalt des Blutes unter verschiedenen Einflüssen.* Im Blute neugeborener Kinder fand Vf. in Übereinstimmung mit früheren Angaben stets einen übernormalen Gehalt an Hämoglobin, nämlich 115, 120 u. in drei Fällen über 125%, wenn man den Hämoglobingehalt des Blutes erwachsener Männer = 100 setzt. Durch Versuche an sich selbst ermittelte Vf., dafs der Hämoglobingehalt nach Aufnahme reichlicher Nahrung von 85 auf 93% stieg, ebenso nach reichlicher Schweifs- u. Speichelabsonderung von 80 auf 100%, dagegen nach Aufnahme von $1^1/_2$ l Bier sank (von 82% auf 70%). Sehr heruntergekommene Phthisiker zeigten 45—65%, in 28 Fällen reiner Chlorose fanden sich 30—60, im Mittel 44%, in acht Fällen von Syphilis 39—80%. In Bestätigung einer Angabe von TOENISSA (PENZOLDT)

fand Vf. bei Leuten, welche früher eine Hemiplegie erlitten hatten, auf der gelähmten Seite stets etwas mehr Hämoglobin, nämlich 93, 73, 82 gegen 80, 70, 78%, auch nach der Massage stieg der Hämoglobingehalt. Eine Anzahl von Arzneimitteln: Antipyrin, Antifebrin, Phenacetin, Thallin sulfur., Chinin sulfur. bewirkten ein rasch vorübergehendes Sinken, dem in einigen Stunden ein Anstieg auf die frühere Quantität oder noch darüber hinaus folgte. (Cm. 1891. 261—62. 11/4.) SACHSSE.

Cesare Mazzetti, *Einflufs der Milz auf die Ausscheidung des Indicans durch den Harn.* Nach Beobachtungen BUFALINI's geben Malariakranke, bei welchen Degeneration der Milz eingetreten ist u. welche vorwiegend Fleischkost geniefsen, beträchtliche Mengen von Indican durch den Harn ab. Vf. wurde daher veranlafst, den Einflufs der Milz auf die Entstehung des Indols in dem Darme zu untersuchen. Nach dem Plane der Unters. sollte die Ausscheidung von Indican durch den Harn bei verschiedener Ernährung bei Milzkranken festgestellt werden, sowie bei Hunden, die normal waren oder bei denen die Milz entfernt war. Die Resultate sprechen ganz entschieden für den Einflufs der Milz auf die Entstehung des Indols. Nach den Beobachtungen sind immer beträchtliche Mengen von Indican in dem Harn vorhanden, wenn Individuen mit erkrankter und nicht funktionierender Milz oder Hunde ohne Milz nur mit Eiweifssubstanzen ernährt werden. Es ist, als ob diese Substanzen ohne Intervention dieses Organes leichter der Zers. unterworfen wären, oder das Trypsin, dem Einflusse der Milz entzogen, seine Wirkung auf die Eiweifssubstanzen zu sehr verlängere u. ihr Molekül zerstöre. Eine weitere physiologische Eigenschaft der Milz scheint daher darin zu bestehen, dafs sie einen hindernden u. modifizierenden Einflufs auf den Fäulnisprozefs der Eiweifssubstanzen ausübt. (ACF. **13.** 65—73. Febr. [August 1890.] Siena. Pharmakol. Lab. v. BUFALINI.) SACHSSE.

Popoff, *Mechanismus der Harnstoffbildung.* Unter den verschiedenen Hypothesen über die Harnstoffbildung verdient diejenige von DRECHSEL die gröfste Beachtung, nach welcher hierbei eine Deshydratation des Ammoniumcarbonates oder Carbamates stattfindet. Man weifs überdies, dafs die dem Organismus einverleibten Ammoniaksalze sich ganz oder teilweise in demselben in Harnstoff verwandeln. Zur Erklärung dieser Umwandlung nimmt man die Existenz eines Fermentes an, die indes noch nicht bewiesen ist. Vf. hat daher darauf gerichtete Versuche angestellt, indem er Milz, Leber u. Niere sofort nach deren Entnahme aus dem lebenden Tiere u. geschützt vor allen fremden Fermenten mit verschiedenen Ammoniaksalzen digerierte. Wurden hierbei diese Salze in Harnstoff umgewandelt, so mufste man die Existenz eines l. Fermentes annehmen, anderenfalls mufste man die Harnstoffbild. der lebenden Zelle selbst zuschreiben. Bei diesen Verss. wurde keine Spur Harnstoff gefunden, u. es ist daher sicher, dafs die Entstehung von Harnstoff nicht dem Einflusse eines Fermentes, sondern der lebenden Zelle selbst zuzuschreiben ist. (BPar. [3.] **5.** 551—54. 20/4.) SACHSSE.

P. Giacosa, *Physiologische Wirkung des Euphorins und verwandter Körper.* Als Euphorin bezeichnet Vf. das von WEDDIGE dargestellte Phenylurethan. Es wurde zunächst die Wirkung dieser Substanz auf die Saccharomyces-Gärung untersucht, wobei sich zeigte, dafs das Euphorin in Dosen von 0,2% bereits die Gärung vollständig unterdrückt. Das Euphorin wirkt auch in hohem Grade antiseptisch. Auf Tiere wirkt es nervenlähmend, indes werden verhältnismäfsig grofse Dosen ohne Schaden vertragen. Der Mensch kann Dosen von 0,5—2,0 g ohne Nachteil einnehmen. Das Euphorin wird im Organismus in Oxyphenylurethan, u. zwar in die p-Verb. verwandelt, welches sich im Harn findet. Doch bildet die Menge desselben immer nur einen kleinen Bruchteil des aufgenommenen Euphorins. Der Rest verschwindet spurlos. Das Oxyphenylurethan wird teilweise mit Schwefelsäure, zum kleinen Teile vielleicht mit Glykuronsäure verbunden, ausgeschieden. Auch mit Methyleuphorin,

$C_2H_5OOC—N.C_6H_4—CH_3$, wurden Verss. angestellt. Dasselbe wird in großen Mengen von dem Hunde vertragen, ohne daſs irgend welche Vergiftungserscheinungen sich einstellen. (ACF. 13. 74—89. Febr. Turin. Chem.-pharmaz. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

Medizinische Chemie.

M. Wolkow u. **E. Baumann**, *Das Wesen der Alkaptonurie.* Als Alkapton wurde von BÖDECKER eine von ihm im Harne eines Diabetikers entdeckte Substanz bezeichnet, durch welche der Harn ein sehr bedeutendes Reduktionsvermögen u. die Eigenschaft erhält, nach Zusatz von Alkalien unter Sauerstoffabsorption sich dunkelbraun bis schwarz zu färben. Über die Alkaptonurie sind verschiedene Ansichten entwickelt worden (Gehalt des Harns an Brenzcatechin oder Protocatechusäure), eine ganz neue Vorstellung wurde aber erst von KIRK entwickelt, der aus dem Alkaptonharn zunächst die *Urrhodinsäure* darstellte u. diese dann bei weiterer Unters. in *Uroleucinsäure*, $C_9H_{10}O_5$, F. 133°, u. in die nicht analysierte *Uroxanthinsäure* zerlegte. Jedenfalls ist die Alkaptonurie keine spezifisch pathologische Erscheinung, da sie relativ häufig bei sehr verschiedenen Krankheiten beobachtet worden ist u. wie bei dem von den Vff. beobachteten Kranken seit frühester Kindheit auftreten kann, ohne Unwohlsein zu veranlassen. Es handelte sich in diesem Falle um eine Stoffwechselanomalie, welche bereits während des ganzen Lebens bestanden hatte u. zu dem Prostataleiden, dessentwegen der Kranke in Behandlung kam, jedenfalls in gar keiner Beziehung stand.

Der Harn wurde nach dem Verfahren KIRK's behandelt, indes lieſs die Vergleichung der Eigenschaften der gewonnenen Säure mit denen der Uroleucinsäure KIRK's alsbald erkennen, daſs die Säure der Vff. zwar letzterer in vieler Beziehung sehr ähnlich, jedenfalls aber nicht mit ihr identisch war. Die Analyse, der nach einem etwas abgeänderten Verfahren in gröſserem Maſsstabe dargestellten Säure, welche Vff. *Homogentisinsäure* nennen, führte zu der Formel $C_8H_8O_4$ im getrockneten Zustande, im wasserhaltigen enthält die Säure 1 Mol. H_2O, welches leicht bei gewöhnlicher Temp. entweicht; trocknet man die Säure bei 100°, so verliert sie durch Anhydridbildung ein weiteres Mol. W., u. bei wenig über 100° sublimieren feine, in W. unl. Krystalle des Anhydrids. Die Säure schm. bei 146,5—147° unter Gelbfärbung, die wss. Lsg. färbt sich bei längerem Stehen an der Luft dunkel, mit Ammoniak oder Natronlauge tritt sofort Braun- oder Schwarzfärbung ein, ebenso wirken auch schon Alkalicarbonate. Mit Silberlsg. entsteht im ersten Augenblicke keine Rk., nach wenigen Sekunden aber färbt sich die Fl. dunkel, während metallisches Ag abgeschieden wird. Diese Reduktion erfolgt augenblicklich mit ammoniakalischer Ag-Lsg., FEHLING'sche Lsg. wird langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen reduziert. Die weitere Unters. der Säure ergab, daſs sie einbasisch ist und zwei Phenolhydroxylgruppen enthält. Sie ist nicht identisch mit einer der bis jetzt bekannten 16 einbasischen Säuren von der Formel $C_8H_8O_4$, sondern diejenige bis jetzt nicht bekannte Dioxyphenylessigsäure, welche vom Hydrochinon sich ableitet. Da die Hydrochinoncarbonsäure oder Oxysalicylsäure seit längerer Zeit den Namen Gentisinsäure führt, so kommt der neuen Säure die schon angeführte Bezeichnung Homogentisinsäure zu.

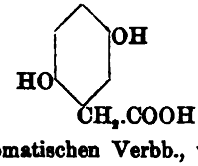
Das homogentisinsaure Blei, $(C_8H_7O_4)_2Pb + 3H_2O$, krystallisiert u. schm. bei 214—215° zu einer klaren Fl. Der Äthylester, $C_8H_7O_4.C_2H_5$, bildet farblose, prismatische Krystalle, welche bei 119—120° schm. Gegen Reduktionsmittel u. Alkalien verhält er sich fast genau wie die Säure selbst. *Dimethylhomogentisinsäure* $(C_8H_6O_4(CH_3)_2$, wurde erhalten durch Erhitzen von Homogentisinsäure, Methylalkohol, in welchem Ätzkali gel. war, u. Methyljodid. Sie schm. bei 124,5°, wird mit Al-

kalien nicht gebräunt u. reduziert weder ammoniakalische Silberlsg., noch FEHLINGsche Lsg. Als Nebenprod. erhält man bei der Darst. den Methylester der Dimethylhomogentisinsäure, $C_6H_3.(OCH_3)_2.CH_2COOCH_3$, welcher bei 45° schm. Die Dimethylhomogentisinsäure läfst sich im Gegensatze zur Homogentisinsäure äufserst leicht nitrieren zu der *Mononitrodimethylhomogentisinsäure*, $C_6H_2(OCH_3)_2.NO_2.CH_2COOH$, lange, schwach gelbgefärbte Nadeln, welche bei 204° schm. Durch Schmelzen mit Kali entsteht aus der Homogentisinsäure Hydrochinon u. Gentisinsäure, welche alle Eigenschaften der gewöhnliche Säure zeigte. Das Lacton der Homogentisinsäure, $C_6H_3.OH.{}^{O}_{CH_2}{>}CO$, durch kurzes Erwärmen der Säure über ihren F. dargestellt, kann aus sd. W. umkrystallisiert werden, ohne dafs die geringste Rückverwandlung eintritt. F. 191°. Vf. beabsichtigt übrigens, die Homogentisinsäure aus dem Gentisinaldehyd darzustellen, um sie mit der aus dem Harne erhaltenen Säure vergleichen zu können.

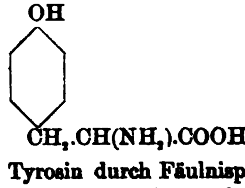
Jedenfalls ergiebt die Unters., dafs in der aus Alkaptonharn dargestellten Homogentisinsäure eine von der Uroleucinsäure KIRK's verschiedene Säure vorliegt. Wahrscheinlich ist die von MARSHALL ebenfalls aus Alkaptonharn dargestellte Glykosursäure (87. 724) nicht ganz reine Homogentisinsäuse gewesen, u. man mufs daher annehmen, dafs die eigentümlichen Erscheinungen bei der Alkaptonurie entweder durch Homogentisin- oder durch Uroleucinsäure oder durch beide Säuren zugleich hervorgerufen werden. Beide Säuren stehen in unverkennbaren Beziehungen zu einander, während die Uroleucinsäure als Trioxyphenylpropionsäure, $C_6H_2(OH)_3.CH_2.CH_2COOH$, mufs die Homogentisinsäure als Dioxyphenylessigsäure, $C_6H_3(OH)_2CH_2COOH$, aufgefafst werden.

Die Ätherschwefelsäuren werden durch das Auftreten der Homogentisinsäure im Harn nicht beeinflufst, so dafs deren Menge in dem Alkaptonharn nicht von der normalen Ausscheidung abweicht. Um überhaupt der Frage nach der Abstammung der Homogentisinsäure im Organismus näher treten zu können, mufste eine Bestimmungsmethode derselben geschaffen werden, wozu das Reduktionsvermögen der Säure gegen ammoniakal. Silberlsg. die geeignete Handhabe bot. Nach dem Ergebnisse solcher Bestimmungen würde die durchschnittliche tägliche Ausscheidung der Säure sich auf 4 g berechnen. Da aromatische Verbb. im Tierkörper aus Kohlehydraten u. Fetten niemals gebildet werden, kann nur das Eiweifs des Körpers oder der Nahrung die Muttersubstanz der Homogentisinsäure sein. Aber nur die im Eiweifsmolekül enthaltenen Atomgruppen, in welchen Benzolreste existieren, konnten für die Bildung der Säure in Betracht kommen. Man kennt bis jetzt nur zwei aromatische Verbb., welche bei der Spaltung des Eiweifsmoleküles regelmäfsig auftreten, die α-Amido-p-oxyphenylpropionsäure (Tyrosin) u. die α-Amidophenylpropionsäure. Die mit Tyrosin angestellten Verss. ergaben, dafs das Tyrosin die Substanz ist, aus welcher im Organismus die Homogentisinsäure gebildet u. dafs das zugeführte Tyrosin nahezu vollständig in diese Säure verwandelt wird.

I



II



Alle aromatischen Verbb., welche aus dem Tyrosin durch Fäulnisprozesse innerhalb oder aufserhalb des Organismus erhalten worden sind, gehören der p-Reihe wie das Tyrosin an, die in ihnen enthaltenen Seitenketten stehen zur OH-Gruppe in der 1,4 Stellung. Vergleicht man dagegen die Konstitution der Homogentisinsäure (I)

mit derjenigen des Tyrosins (II), so zeigt sich, daſs zwischen beiden Körpern gar keine näheren Beziehungen, als daſs sie Benzolderivate sind, existieren, u. daſs sie in ihrer chem. Zus. soweit als es für aromatische Säuren möglich ist, voneinander verschieden sind. Würde in den Organen u. Geweben des Körpers als solchen die Umwandlung des Tyrosins zu Homogentisinsäure bewirkt, so wäre damit bewiesen, daſs aus einem Benzolderivate von bestimmter Konstitution jede andere aromatische Verb., welche in keinerlei erkennbarem chemischen Zusammenhange zum ersteren steht, gebildet werden kann. Wenn diese Voraussetzung zuträfe, so würde durch diese einzige Thatsache der sichere Boden, welcher durch die Erforschung der Einw. des chemischen Stoffwechsels auf viele Hunderte von organischen Verbb. geschaffen worden ist, verloren gehen. Da in solchen Fällen alles aus allem durch den Stoffwechsel gebildet werden könnte, würde die Unters. einzelner chemischer Vorgänge des Stoffwechsels so gut wie gegenstandslos werden. Vff. glauben nicht, daſs ein solcher Schluſs überhaupt zulässig ist, u. nehmen an, daſs die Bild. der Homogentisinsäure aus dem Tyrosin nicht durch eine an sich unerklärbare abnorme Funktion des Stoffwechsels in den Geweben bedingt, sondern als eine Wirkung einer besonderen Art von Mikroorganismen anzusehen sei. Der Sitz der letzteren würde wahrscheinlich im oberen Teile des Darmrohres zu suchen sein, indes gelangte an diesem Punkte die angestrebte Beweisführung der Vff. zu keinem Abschlusse, u. hier würden weitere Unterss. über die Alkaptonurie einzusetzen haben.

Um zu erfahren, wie sich die Homogentisinsäure im Organismus verhält, erhielt ein kleiner Hund an einem Tage 4,5 g derselben. Der Harn des Tieres war mehrere Tage dunkel gefärbt u. enthielt Homogentisinsäure, von welcher ein kleiner Teil auch in die Fäces übergegangen war, ein anderer Teil war in Kohlensäure u. Toluhydrochinon gespalten worden, welches im Harn sich vorfand:

$$C_6H_3(OH)_2CH_2.COOH = C_6H_3(OH)_2CH_3 + CO_2.$$

Der Umstand, daſs der Hund während der ganzen Dauer des Vers. sich vollständig gesund befand, spricht jedenfalls für die vollständige Ungiftigkeit der Säure. (Z. **15**. 228—85. 24/3. Freiburg i. B.) SACHSSE.

K. Chelkowski, *Ein Vergiftungsfall mit Benzin.* Ein vierjähriges Kind trank Benzin. Es warf gleich darauf die Flasche weg, stampfte mit den Füſsen, weinte u. hustete. Als Antidot wurde zunächst Öl gereicht. Das Kind verlor bald die Sprache u. wurde besinnungslos. Die Lippen waren schwarz, der Puls klein und rasch, das Atmen oberflächlich, die Pupille kontrahiert. Nach Darreichung von Ipecacuanhawein u. darauffolgendem Erbrechen kehrte langsam, unter Zuhilfenahme von Kaffee u. Wein, das Bewuſstsein zurück. Der erste Harn war schwarz. Nach achttägiger Krankheit genas das Kind vollständig. (Č. **10**. 105 nach Gazetta Lekarska.) JANEČEK.

Hermann Kunz, *Über Brechwurzel und Emetin. Kommentar zur Arndt'schen Publikation* (**91**. I. 237). Vf. hebt hervor, daſs die ARNDT'sche Arbeit Thatsachen enthalte, welche er (der Vf.) bereits 1887 (Ar. 1887. 461) veröffentlicht hatte, namentlich bemängelt Vf. die Methode, nach welcher ARNDT Cholin in der Brechwurzel aufgefunden u. identifiziert hat. (ApZ. **6**. 201—2. 8/4.) PROSKAUER.

R. Kobert, *Über den jetzigen Stand der Eisenfrage.* Vf. behandelt die Fragen: 1. Wie wird das Eisen bei normalen Menschen aufgenommen? 2. Wie verhält sich das Eisen zwischen Aufnahme u. Abgabe? 3. Wie u. wo wird das resorbierte Eisen beim normalen Tier und Menschen wieder abgegeben? 4. Was wissen wir über die echte Bleichsucht? In der Abhandlung sind sämtliche Erfahrungen über die Eisenfrage zusammengestellt. Beim Menschen wird aus anorg. Verbb. weder Eisen, noch Mangan aufgenommen, dagegen kann die Eisenaufnahme aus Nahrungsmitteln nicht

mehr bezweifelt werden, seitdem BUNGE (1885) bewiesen hat, daſs das Hämatogen des Eidotters direkt in Blutfarbstoff übergehen kann. Der Umstand, daſs SOCIN diesen Übergang auch bei einem Säugetiere, dem Hunde, mit Sicherheit nachgewiesen hat, läſst darauf schlieſsen, daſs auch beim normalen Menschen aus Hühnereiern Hämatogen aufgenommen und in Hämatoglobin umgewandelt werden kann. Die Eisenausscheidung durch die Galle ist äuſserst Minimal; ein kleiner Teil des Eisens wird in der Milz und Leber in anorg. Zustande niedergelegt, ein anderer gröſserer Teil geht in den Kot über; der Harn enthält nach DAMASKIN's Unterss. entgegen der Behauptung SOCIN's beim gesunden u. kranken Menschen stets quant. bestimmbare Eisenmengen. Dieses Eisen hängt nicht von den morphotischen Elementen des Harnes allein ab. Die Einnahme anorg. Eisensalze u. das Einreiben von Eisensalben vermehren weder, noch vermindern sie die Fe-Ausscheidung im Harne. Bei gleichmäſsiger Diät wird diese Ausscheidung ebenfalls gleichmäſsig u. muſs also durch die Nahrung bedingt sein. Selbst bei sechs Eiern in der täglichen Nahrung macht die Eisenmenge, welche davon im Harn wieder erscheint, pro die nur Bruchteile eines Milligramms aus. Schlieſslich wird noch die Therapie der Chlorose u. die Rolle des Eisens u. Mangans dabei auseinander gesetzt. (PMW. 1891. Nr. 9; PZtg. **36.** 240. 15/4. Dorpat.) PROSKAUER.

Patente.

Kalle & Co., Biebrich a. Rh. *Darstellung von Rosindonsulfosäuren.* Die Rosindone,

$$C_{22}H_{14}N_2O,\ C_{22}H_{18}N_2O \text{ und } C_{26}H_{16}N_2O,$$

werden mit 3 Tln. rauchender Schwefelsäure so lange auf 120—130° erhitzt, bis eine Probe in verdünnter Natronlauge sich klar löst; die gebildete Sulfosäure wird durch Eingieſsen in W. abgeschieden. Die Farbstoffe färben Wolle ponceaurot und zeigen auf Seide eine lebhafte Fluoreszenz. (Pbl. **12.** 120. DRP. 55 227. 23/5. 90.)

Farbwerk Griesheim a. M., Wm. Noetzel & Co., Griesheim a. M. *Darstellung wasserlöslicher blaugrauer Farbstoffe.* Azophenin, bez. Azoparatolin wird mit Nitrosodimethylanilinchlorhydrat unter Zusatz von Eisessig ungefähr 3 Stunden lang auf 100—110° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs wird die Schmelze in heiſsem W. aufgenommen u. der Farbstoff ausgesalzen. Die so erhaltenen Produkte färben gebeizte Baumwolle, sowie Wolle und Seide im neutralen Bade blaugrau. (Pbl. **12.** DRP. 55 229. 26/6. 90.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M. *Darstellung gelber Farbstoffe aus Dehydrothiotoluidin und Dehydrothioxylidin.* Anstatt die alkylierten Dehydrothiotoluidine, wie im Hauptpatente angegeben ist, zu sulfurieren, gelangt man unmittelbar zu den Thioflavinsulfosäuren, wenn man die Sulfosäuren der Dehydrothiotoluidine der gelinden Einw. von Alkylierungsmitteln, wie z. B. Erwärmen mit Jodmethyl, Chlorbenzyl oder dgl. unterwirft.

Bei Anwendung von Alkylierungsmethoden, welche höhere Temperaturen erfordern, so beim Erhitzen der Sulfosäuren mit Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol auf 160—170°, entstehen, unter Abspaltung der Sulfogruppe, Thioflavinsulfate. (Pbl. **12.** 121. DRP. 55 333. 20/10. 88. Zus.-Pat. zu 51 738. 16/10. 88. — C. **90.** II. 287.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. *Darstellung von 1.8-Amidonaphtol.* Schmilzt man die 1.8-Naphtylaminsulfosäure mit Alkalien 1—1½ Stdn. lang, bez. so lange, bis eine Probe, in der zehnfachen Menge verdünnter Salzsäure kochend gelöst u. filtriert, beim Erkalten keine Sulfosäure mehr abscheidet, so erhält man ein Amidonaphtol, welches sich von den vier bekannten Isomeren besonders dadurch unterscheidet, daſs es in saurer Lsg. mit Nitrit eine Diazoverbindung bildet, welche es befähigt, sich mit Aminen und Phenolen zu Azofarbstoffen zu vereinigen. (Pbl. **12.** 136. DRP. 55 404. 8/11. 89.)

Schluſs der Redaktion: den 12. Mai 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band I. No. 23. 3. Juni.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Offret, *Über den Einfluſs der Erhöhung der Temperatur auf die Werte der Brechungsquotienten einiger Mineralspezies innerhalb des sichtbaren Spektrums.* Die gegen 300 Seiten umfassende Arbeit bezieht sich auf Unterss., welche an kleinen, aus den betr. Mineralien hergestellten Prismen von *Beryll*, *Phenakit*, *Doppelspat*, *Aragonit*, *Baryt*, *Topas*, *Cordierit*, *Sanidin* u. *Oligoklas* unter Erhöhung der Temperatur bis zu 300° angestellt wurden. Als Hauptresultate werden vom Vf. selbst bezeichnet: der Nachweis einer abnormen Vermehrung der Brechung für die Mehrzahl der untersuchten Spezies; allgemein eintretende Vermehrung der Dispersion bei Erhöhung der Temperatur; neben der Bestätigung, daſs die Doppelbrechung am Beryll mit der Temperatur wachse, die Auffindung noch zweier Spezies, Sanidin u. Oligoklas, welche die gleiche Erscheinung zeigen; Beobachtung einer abnormen Abnahme der Doppelbrechung am Topas vom Rot zum Violett; für Kalkspat u. Aragonit der Nachweis einer Abschwächung der Verschiedenheit in den optischen Eigenschaften beider Mineralien bei Erhöhung der Temperatur. An den experimentellen Teil der Arbeit, welchem eine ausführliche Besprechung der Beobachtungsmethoden vorausgeht, schlieſst sich ein theoretischer an, die Diskussion der empirisch gewonnenen Formeln u. ihres Bezugs zu den bisher aufgestellten Hypothesen enthaltend. (BMfr. **13**. 405—697. 16/3. [Dez. 1890]. Paris.) Nies.

Ch. Friedel, *Über einen hohlen Diamantkrystall.* Der oktaedrische, 0,340 g schwere Krystall ist ein hohles Fragment, das nur aus dünnen Flächen besteht, etwa einem z. Tl. aufgeschnittenen Pappmodell vergleichbar, so daſs die Annahme, es sei der Hohlraum durch einen zweiten oktaedrischen, jetzt verschwundenen Krystall veranlaſst worden, kaum haltbar ist. (BMfr. **14**. 7. 16/3. [8/1.*] Paris.) Nies.

G. Friedel, *Darstellung des Korunds und Diaspors auf nassem Wege aus alkalischen Lösungen.* Die bisher angewandten Methoden zur Darst. des Korunds u. Diaspors können, weil sie teils auf trockenem Wege, teils unter Anwendung saurer Lsgg. vorgenommen wurden, nicht zur Erklärung des Vorkommens genannter Mineralien in metamorphischen Kalksteinen dienen. Dagegen erhielt der Vf. bei 16- bis 18-stündigem Einwirken von Natronlauge auf amorphe Thonerde bei 450—500° gleichzeitig Korund und Diaspor; bei noch höherer Temperatur entstand nur Korund, bei 400° und darunter ausschlieſslich Diaspor. Die Identifizierung der rhomboedrischen Krystalle des Korunds u. der Prismen des Diaspors durch Messungen war wegen ungenügender Beschaffenheit der Krystallflächen unmöglich, konnte dagegen chemisch unzweifelhaft bewiesen werden. Enthält das Natron ein wenig Carbonat u. die Thonerde etwas Kalk, so bilden sich daneben kleine Kalkspatkrystalle der Kombination R.oR, ein die natürliche Vergesellschaftung sehr gut illustrierender Vorgang. Enthält die Thonerde etwas Kieselsäure, so entsteht auffallender Weise kein Albit, sondern Quarz; ersterer bildet sich nur, wenn die Thonerde nicht in groſsem Überschusse vorhanden ist. Wendet man statt Thonerde Eisenhydroxyd an, so bildet sich stets Eisenoxyd, nicht Göthit, bei 450—500° in schönen Krystalllamellen, bei niedrigerer Temperatur, herunter bis zu 280°, in Form eines roten Pulvers. (BMfr. **14**. 7—10. 16/3. [8/1*.] Paris.) Nies.

A. Lacroix, *Über den Fayalit in den Einschlüssen der Trachyte des Capucins, Mont Dore.* In den vulkanischen Gesteinen des Mont Dore treten als Einschlüsse teils Cordieritgneiſse, Granite u. Quarzfragmente, teils vulkanische Gesteine auf, welche letztere aber nicht immer mit solchen der lokalen Ausbrüche selbst identisch sind, wie Hornblende- u. Augittrachyte, sondern z. Tl. fremdartige Erscheinungen sind, wie Andesite mit Übergängen zu Dioriten u. Diabasen. In Drusen eines Gesteinseinschlusses der letzteren Kategorie, in einem Hornblendeandesit, der zu Diabas übergeht, fanden sich in einer Druse neben Magneteisen, Biotit u. Hypersthen Fayalitkryställchen, während die anderen Drusen neben Hypersthen nadelförmigen, rosenroten Zirkon führten. Die Bestimmung der höchstens 0,4 mm groſsen Krystalle, die abgesehen von untergeordnet auftretenden Flächen aus 001.010.210 gebildet sind, konnte sowohl auf optischem, als chemischem Wege vorgenommen werden. (BMfr. **14**. 10—14. 16/3. [8/1*.] Paris.) NIES.

A. Lacroix, *Über das Vorkommen des Låvenits in den Phonolithen der Haute-Loire.* Das BRÖGGER'sche Mineral, ursprünglich in Nephelinsyenit, später auch in Trachyten u. Phonolithen aufgefunden, wurde vom Vf. in mehreren Phonolithen der Haute-Loire nachgewiesen, freilich, da der Versuch, genügendes Material zur chem. Untersuchung zu isolieren, miſslang, nur auf optischem Wege. Der Typus der selten bis 0,25 mm groſsen Krystalle wird durch 100 u. 010 bestimmt. Die den Låvenit führenden Phonolithe sind reich an Nephelin u. Mikrolithen von Ägirin. (BMfr. **14**. 15—16. 16/3. [8/1*.] Paris.) NIES.

A. Lacroix, *Über die Umwandlung der Feldspate in Dipyr. Mit einer Tafel.* Im Anschluſs an eine frühere Arbeit über Gesteine mit Dipyr (Wernerit, Skapolith, C. **90**. I. 340) u. unter Bezug namentlich auf die JUDD'schen Unterss. (C. **90**. I. 285) werden mehrere Gesteine der Pyrenäen u. M. hinsichtlich der allmählichen Umwandlung von Feldspat in Dipyr untersucht. Das Gestein von Saleix ist ein Hornblende führender Diabas, dessen Labrador sich in allen Stadien der Umwandlung zu Dipyr befindet. Dabei ist die Vergröſserung des Kornes des Gesteins bemerkenswert: dadurch, daſs von einem frisch gebildeten Dipyrkrystall, dessen Gehalt an Chlor sich chemisch nachweisen läſst, eine Mehrzahl von Feldspatlamellen aufgezehrt werden, wandelt sich das Gestein aus einem mikrolithischen in ein körniges um. Weiter kamen Fragmente desselben Gesteins zur Unters., welche sich in sekundär gebildeten Kalken als Einschlüsse vorfinden u. offenbar auf dynamometamorphischem Wege schieferig geworden sind. Da sich hier die Umwandlung in durchaus übereinstimmender Weise vollzogen hat, so ist der Vf. geneigt, sie als vor der mechan. Metamorphose u. auf rein chemischem Wege vollzogen anzunehmen, u. in gleicher Weise wird ein weiteres Vorkommen sekundär gebildeten Dipyrs in einem sog. Ophit von Pouzac gedeutet. Der Labrador, welcher neben Augit den Hauptbestandteil dieses Gesteins bildet, ist vollkommen zu Dipyr umgewandelt. Betrachtungen über die Skapolith führenden Gesteine Norwegens u. der Versuch, die Differenzen, welche über die Bildung des Skapoliths (Dipyr) in denselben zwischen dem Vf. u. JUDD (C. **90**. I. 285) bestehen, zu heben, bilden den Schluſs der Arbeit. (BMfr. **14**. 16—29. 16/3. [8/1.*] Paris.) NIES.

J. Loczka, *Mineralchemische Mitteilungen.* 1. *Antimonglanz* von Felsöbanya; die Krystalle sind mit einer gelblichen Kruste überzogen, welche nach den Angaben des Vfs. aus Zinksulfid bestehen soll. — 2. *Antimonglanz* aus Magurka; derb mit vielen kleinen, oft schön krystallisierten Quarzeinschlüssen; a. Analyse; b. Werte der Formel Sb_2S_3. — 3. *Tetradymit* von Zsupko; sehr weiche, bei Druck blätternde Krystalle (vergl. Nr. 7.) — 4. *Hessit* von Botes; weiche, tafelförmige Krystalle; der Nachweis eines kleinen Gehaltes an Selen blieb fraglich; a. Analyse; b. Werte der Formel Ag_2Te. — 5. *Tellur* von Facebaya; Analyse a. bezieht sich auf ein älteres,

b. auf ein neueres Vorkommen, letzteres in abgerundeten Krystallen, beide durch Eisenkies u. Quarz stark verunreinigt. — 6. *Eisenglanz* vom Hargitagebirge, Kakukhegy; schön glänzende Tafeln, mitunter in Höhlungen eine gelbliche, erdige Masse enthaltend; a. Analyse, Mittelwerte aus sechs Partialanalysen; b. Werte der Formel Fe_2O_3. — 7. *Tetradymit* von Rezbanya; a. Analyse; b. dieselbe nach Abzug des Rückstandes; c. Werte der Formel $2Bi_2Te_3.Bi_2S_3$. — 8. *Fauserit* von Hodrusbanya; die Analyse beweist, dafs es sich nicht um das Mineral handelt, dessen Namen der Vf. als Stichmarke benutzt, sondern um ein gemeines *Bittersalz* mit einem kleinen Gehalte an Mn u. Co, der sich auch in der rötlich violetten Färbung ausdrückt. Schon 1872 hat der Ref. (HILGER u. NIES, Mittl. aus dem Lab. zu Würzburg; Jahresber. für Chemie 1872. 1141) bei Gelegenheit der Analyse eines ähnlichen Bittersalzes darauf aufmerksam gemacht, dafs die meisten, unter dem Namen Zink- und Manganvitriol laufenden ungarischen Mineralien schnödes Bittersalz sind. a. Analyse, Werte aus sechs Partialanalysen berechnet; b. Werte der Formel $MgSO_4.7H_2O$. — 9. *Steinsalz* von Torda, mit viel sandiger Erde verunreinigt, Mittelwerte, aus sechs Einzelanalysen berechnet. — 10. *Steinsalz* von Vizakna, mit wenig Erde verunreinigt; a. Analyse, Mittelwerte aus sieben Partialanalysen; b. Werte der Formel NaCl.

	S	Te	Sb	Bi	Cu	Fe	Ag	Au	Unl.	Summe	D.
1.	28,25	—	71,84	—	—	0,11	—	—	—	100,20	4,643
2a.	27,60	—	69,87	—	0,12	0,11	—	—	0,77	100,72 [1]	4,553
b.	28,62	—	71,38	—	—	—	—	—	—	100	—
3.	4,18	34,75	—	59,77	—	Sp.	—	—	0,16	98,86	7,580
7a.	4,00	35,69	—	57,42	0,03	0,19	—	—	2,04	99,37	7,022
b.	4,08	36,43	—	58,63	0,04	0,19	—	—	—	99,37	—
c.	4,59	35,89	—	59,52	—	—	—	—	—	100	—
4a.	—	37,77	—	—	—	Sp.	61,52	1,10	—	100,30	8,390
b.	—	36,73	—	—	—	—	63,27	—	—	100	—
5a.	9,26	80,39	—	—	—	8,55	—	0,33	1,54	100,40 [2]	—
b.	—	97,92	—	—	0,06	0,53	—	0,15	1,56	100,22 [3]	0,083.

[1] Einschliefslich 2,25 % Pb. [2] Einschliefslich 0,33 % Se. [3] Mit Spuren von Se.

	Fe	Sn	O	Unl.	Summe	D.
6a.	69,92	0,51	28,99	0,15	99,57	5,289
b.	70,00	—	30,00	—	100	—

	SO_3	MgO	FeO	CoO	ZnO	MnO	H_2O	Summe	D [1]
8a.	32,52	15,47	0,04	0,08	0,54	0,25	50,73	99,63	1,670
b.	32,53	16,25	—	—	—	—	51,22	100	— .

Spuren von Ca, K, Na.

[1] In Benzin bestimmt.

	Na	Mg	Ca	Fe	Cl	SO_3	H_2O_3	Unl.	Summe	D [1]
9.	39,362	0,005	0,008	0,012	60,592	0,007	0,015	0,056	100,057	2,205
10a.	39,356	0,007	0,013	0,005	60,571	0,017	0,024	0,065	100,058	2,186
b.	39,40	—	—	—	60,60	—	—	—	100	— .

[1] In Benzin bestimmt.

(Separatabdr. aus mathemat. u. naturw. Ber. aus Ungarn **8**. 99—112. [16/12. 89.*] Budapest.) NIES.

R. S. TARR, *Die Spaltbarkeit („Rifting") des Granits. Mit vier Holzschnitten.* Nach der Erfahrung der Steinbrecher bricht der Granit vom Cape Ann, Massachusetts, in bestimmten Richtungen leichter, als in den zwischenliegenden, eine Eigen-

schaft, welche zur Herstellung von parallelepipedischen Stücken ausgenutzt wird. Des näheren lassen sich eine stärkere, meist ungefähr vertikale Spaltungsrichtung („rift“), eine zweite, auf der ersten senkrechte, aber ebenfalls annähernd vertikale u. weniger ausgesprochene Richtung („cut off“), u. eine annähernd horizontale („lift“) unterscheiden. Die Unterss. des Vfs. ergeben zunächst einen Wechsel dieser Richtungen nicht nur in dem betreffenden Granitgebiete, sondern auch in demselben Bruche, woraus der Schluſs gezogen wird, daſs die für die Erscheinung zu Grunde liegenden Einwirkungen sich in früherer, der Periode der Störungen in der Lagerung vorausgehenden Zeit vollzogen haben müsse, wie denn auch die jüngeren, den Granit durchsetzenden Diabasgänge nicht von derartigen Blätterdurchgängen durchzogen sind. Die mikroskopische Unters. läſst in der Richtung namentlich des „Rifting“ Sprünge, die von einer kleinen, garnierenden Reibungsbreccie begleitet sind, erkennen, weniger geradlinig, als der makroskopische Anblick der „Rifting“-Flächen erwarten läſst, den Quarz u. den Feldspat gleichartig durchsetzend, mitunter aber auch um die Quarzkörner einen Bogen machend oder bei den Feldspaten unter Ausnutzung der Spaltungsrichtung von der sonstigen Richtung etwas abweichend. Mit den den Gebirgsstock durchziehenden Kluftsystemen ergiebt sich eine allgemeine, aber nicht bis ins einzelne gehende Übereinstimmung; immerhin glaubt der Vf. an eine gleiche Ursache beider Erscheinungen, so zwar, daſs die die Tendenz der Spaltbarkeit erzeugenden Agenzien, Druck u. Biegung, später auch die Absonderungen veranlaſst haben, indem die Richtung der letzteren im allgemeinen durch diejenigen der ersteren vorgezeichnet waren. Das Gestein erwies sich bei der Unters. als ein aus Orthoklas, Plagioklas, Quarz, sehr wenig Biotit u. Magneteisen bestehender *Hornblendegranitit.* (Sil. [3.] **41.** 267—72. 1/4. Washington.) Nies.

E. H. S. Bailey, *Über Halotrichit oder Federalaun von Pitkin County, Colorado.* Da noch kein Halotrichit (Glocker, nicht Hausmann) amerikanischer Provenienz analysiert worden ist, unterwarf der Vf. das weiſse, nur an einzelnen. offenbar etwas verwitterten Stellen gelblichrote, seideglänzende, haarförmige Mineral der Untersuchung. Die Analyse, deren Gehalt an SiO_2 auf eine mechanisch nicht zu entfernende Beimengung von Kieselsäure oder Silikat zu beziehen ist, steht in genügender Übereinstimmung mit der Zusammensetzung des isländischen *Hversalts* u. der Formel des *Alauns.*

SO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	H_2O [1]	H_2O [2]	SiO_2	Summe
33,46	12,98	1,60	5,19	0,17	33,10	12,94	0,42	99,86.

[1] Unter 100°. [2] Über 100°.

(Sil. [3.] **41.** 296—97. 1/4. [Dez. 1890.] Lab. d. Univ. von Kansas.) Nies.

O. C. Farrington, *Über krystallisierte Kupferlasur von Arizona. Mit 10 Holzschnitten.* An den eingehendst beschriebenen Krystallen werden vier Typen, ein pyramidaler, ein prismatischer, ein domatischer u. ein dachziegelförmiger (nach der Orthodiagonale verlängerter) unterschieden u. über die Messungen, welche die für Kupferlasur neuen Flächen 223, 447, 321 u. 12.10.5 ergeben, ausführliche Winkeltabellen zusammengestellt. Die Axenverhältnisse liefern mit denen Schrauf's gut übereinstimmende Axenwerte, wenn Schrauf's c-Axe halbiert wird:

Farrington: $a:b:c = 0{,}85676:1:0{,}88603$; $ac = 87°\,36'\,36''$
Schrauf: $a:b:c = 0{,}85012:1:0{,}88054$; $ac = 87°\,36'$.

(Sil. [3.] **41.** 300—7. 1/4. [Juni 1890.] Min. Lab. d. Sheffield Scientific School.) Nies.

O. A. Derby, *Über das Vorkommen von Xenotim als accessorischer Felsgemengteil.* Der Nachweis des Vorkommens wird für eine Mehrzahl von brasilianischen Muskovitgraniten geführt, deren Schlämmrückstände (*batēa* der brasilianischen Bergleute) zur Unters. kamen. Diese Muskovitgranite, weniger verbreitet als Biotit,

Hornblende u. Augit führende Gesteine, durchsetzen gangförmig Gneiſse u. metamorphische Schiefer, vermutlich cambrischen Alters. Unter 21 Fundorten von Muskovitgranit, welche sich auf die Provinzen Ceara, Rio de Janeiro, São Paulo, Minas Geraes u. Rio Grande do Sul verteilen, lieferten 14 Xenotim, immer von Zirkon, mit Ausnahme von drei Fällen auch von Monazit begleitet. Unter den sieben Proben, deren Schlämmungsrückstände keinen Xenotim ergaben, lieferten drei überhaupt so wenig Material, daſs bei Verarbeitung gröſserer Mengen die Auffindung noch wahrscheinlich erscheint; zwei scheinen keine wahren Muskovitgranite zu sein. Diese groſse Verbreitung des Xenotims als accessorischer Gemengteil von Gesteinen scheint sich nicht auf die brasilianischen Muskovitgranite zu beschränken; so wies der Vf. einen gleichen Gehalt an Xenotim u. Monazit in nordamerikanischen Gneiſsen und Graniten nach. (Sil. [3.] **41.** 308—11. 1/4.) NIES.

O. A. Derby, *Über die Magneteisendistrikte von Jacupiranga und Ipanema, Sao Paulo, Brasilien.* Mit zwei Holzschnitten. In Jacupiranga sind die Eisenerze geknüpft an schwarze oder dunkelbraune Schiefer, reich an Glimmer auf den Spaltungsflächen. Die Unters. u. M. ergiebt einen vorwiegenden Gehalt an titanhaltigem Augit u. Magneteisen, untergeordnet Titaneisen, Perowskit, Apatit und zeolithische Subst. (eine nachträgliche Notiz registriert noch grünen Spinell, vielleicht Hercynit). Ist Augit und Magneteisen allein vertreten, so erinnert die Struktur oft an die der Mesosiderite unter den Meteoriten. Nähere Unters. der Übergänge des eisenerzführenden Gesteins, für welches der Vf. den Namen *Jacupirangit* einführt, ergiebt Zusammenhang mit Nephelingesteinen, so zwar, daſs sich als Gesteinseinzeltypen Magneteisen, Magneteisen mit accessorischem Augit, Augit mit accessorischem Magneteisen, endlich Augit u. Nephelin mit accessorischem Biotit u. Olivin unterscheiden lassen. Die Lagerungsverhältnisse sind unklar, doch scheint wenigstens das Nephelin enthaltende Gestein sicher ein Eruptivgestein zu sein, als dessen Kontaktprodukt vermutlich ein körniger Kalk, reich an Magneteisen u. Apatit zu betrachten ist. — In Ipanema tritt das Erz nur selten unter gleichen Verhältnissen auf; meist handelt es sich vielmehr um abgerundete Magneteisenfragmente von sehr verschiedener Gröſse, gelegentlich mit Apatit, Chalcedon, Quarz, selten Tridymit gemengt. Indem der Vf. diese Kieselsäurevarietäten als sekundäre Prodd. betrachtet, ist er geneigt, in einem Gestein, das in einem mächtigen Gange metamorphische Schiefer von vielleicht cambrischem Alter durchsetzt, das ursprüngliche Gestein anzusprechen. Dasselbe zeigt Orthoklaskrystalle, eingebettet in eine aus Orthoklas und Akmit bestehende Grundmasse (*Laurvikit*, BRÖGGER) u. Übergänge zu Apatit u. Augit vorwiegend enthaltenden Gesteinstypen. (Sil. [3.] **41.** 311—21. 1/4.) NIES.

C. F. de Landero, *Über rosenroten Grossular von Mexiko.* Ein neuer Fund dieser schon länger bekannten Granaten von Xalostoc, Distrikt von Guautla, Staat Morelos, Mexiko, veranlaſste den Vf., in Gemeinschaft mit R. PRIETO eine Analyse auszuführen, welche merkwürdigerweise Mangan, das doch wohl als färbendes Prinzip anzusehen ist, nur in äuſserst geringen Spuren ergab, übrigens mit der Granatformel gut übereinstimmende Werte lieferte:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	BaO	Rückst.	Summe	D.19,8°
40,64	21,48	1,57	35,38	0,75	Spur	Spur	0,17	99,99	3,516.

(Sil. [3.] **41.** 321—23. 1/4. [18/2.] Guadalajara, Mexiko.) NIES.

A. F. Kountze, *Analyse des Granats von Alaska.* Die schön rot gefärbten Krystalle finden sich beim Fort Wrangell, Alaska, in Krystallen von modellähnlicher Schärfe, aus ∞O.2O2 gebildet, in Glimmerschiefer, aus welchem sie sich leicht loslösen lassen, eingeschlossen. Es sind nach den Resultaten der Analyse *Almandine.*

1. u. 2. Analysen. — 3. Mittelwerte.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	MnO	Summe	D.
1.	39,31	21,73	Spur	30,67	5,22	1,95	1,57	100,45	4,095
2.	39,27	21,67	Spur	30,97	5,30	2,04	1,46	100,71	4,091
3.	39,29	21,70	Spur	30,82	5,26	1,99	1,51	100,57	4,093.

(Sil. [3.] **41**. 332—33. 1/4. [6/3.] New Haven Sheffield Lab.). NIES.

R. H. Solly, *Über sog. „Sparable Tin" (Schuhzweckenzinn) von Cornwall. Mit drei Holzschnitten.* Der Cornwaller Provinzialismus bezeichnet nach der äufseren Erscheinungsweise eine Zinnsteinvarietät, welche durch den Vf. an 17 Cornwaller Fundorten sehr eingehend studiert wurde. Vorwiegend sind die Krystalle aus der achtseitigen Pyramide 321 u. einem stark gestreiften Prisma zusammengesetzt; an neuen Flächen wurden 661; 12.12.1; 432 u. 13.11.2 beobachtet. Von Zwillingen kommen sowohl Durchkreuzungen als Juxtapositionszwillinge vor, letztere nach dem Gesetz: Zwillingsaxe senkrecht zu einer Fläche von 101. Alle Messungen lassen sich ungezwungen auf das von MILLER aufgestellte Axenverhältnis a : c = 1 : 0,67247 zurückführen. Dagegen wurde für die Spaltbarkeit die Anomalie beobachtet, dafs sie nach nur einer Prismenfläche auffallend stark entwickelt ist. Der Vf. ist geneigt, für den Zinnstein Hemimorphie anzunehmen, behält sich aber die nähere Begründung für später vor; nur betont er, dafs sie für den isomorphen Rutil deswegen fast sicher sei, weil mitunter in durchsichtigen Krystallen deutlich hemimorph ausgebildete Kerne zu beobachten seien. D. 6,92. Alle Vorkommnisse von dieser besonderen Cornwaller Zinnsteinvarietät sind an die Nähe des sog. Elvan (Felsitgestein) geknüpft; Begleiter ist stets Chlorit, seltener Turmalin u. Topas, nur einmal Apatit. (MMag. **9**. 199—208. 18/4. [11/11. 90.*] London.) NIES.

C. O. Trechmann, *Zwillinge von Strahlkies in gesetzmäfsiger Verwachsung mit Eisenkies. Mit einem Holzschnitte.* Das abgebildete Vorkommen von Kloster Bredelar bei Brilon, Westphalen, zeichnet sich durch ganz besondere, modellartige Schärfe der Ausbildung aus u. ist nach dem von SADEBECK als erstes bezeichneten Gesetz verwachsen. Der Strahlkies bildet aus 110.101.104 zusammengesetzte u. nach 110 verwachsene Zwillinge, welche so den stark gestreiften Würfelflächen des Eisenkieses aufgesetzt sind, dafs ihre Zwillingsfläche senkrecht zur Würfelfläche und parallel zur Streifung derselben steht. (MMag. **9**. 209—11. 18/4. [11/11. 90.*] London.) NIES.

H. A. Miers, *Über die Tetartoedrie des Ullmannits. Mit einem Holzschnitte.* Nachdem ZEPHAROVICH am Ullmannit von Lölling, Kärnthen, tetraedrische, KLEIN an demjenigen von Sarrabus, Sardinien, pentagondodekaedrische Formen nachgewiesen hatte, auch durch KLEIN u. JANNASCH die chemische Identität beider Vorkommen konstatiert worden war, blieb nur die Alternative übrig, entweder eine Dimorphie der Substanz oder tetartoedrische Entwickelung anzunehmen. Der Vf. beweist nun die Notwendigkeit der letzteren Annahme aus dem Auftreten einer diagonalen Streifung, welche auf verschiedenen Feldern der begrenzenden Würfelflächen eines sardinischen Krystalles in verschiedener Weise verläuft, in jedem Felde senkrecht auf die Kombinationskante zwischen Würfel u. der dem betreffenden Felde angehörigen Tetraederfläche. Es folgt daraus, dafs enantiomorphe Individuen mit tetraedrischer Entwickelung nach den dodekaedrischen Axen verzwillingt sind, denn eine Identität der beiden Subindividuen müfste auf allen Würfelflächen zwei Systeme diagonaler Streifung veranlassen. Es würde dies der erste Fall einer tesseralen Tetartoedrie an einem Minerale sein; von künstlichen Krystallen sind bekanntlich die von $KClO_3$, BaN_2O_6, PbN_2O_6 u. SrN_2O_6 tetartoedrisch. (MMag. **9**. 211—13. 18/4. [11/11. 90.*] London.) NIES.

J. J. H. Teall, *Über Eklogit von Loch Duich.* Das Gestein, dessen näherer Fundort Totig Ferry ist, ist das erste Vorkommen von Eklogit in Grofsbritannien. Als wesentliche Bestandteile werden Granat u. Omphacit, als accessorische grüne

Hornblende, Plagioklas, Rutil, verschiedene Eisenoxyde, Quarz u. Epidot nachgewiesen. Das Gestein entstammt archäischem Gneifse. (MMag. **9.** 217—18. 18/4. [27/1*]. London.) NIES.

J. J. H. Teall, *Über einen Mikrogranit mit Riebeckit von Ailsa Craig.* Das vom Vf. als Mikrogranit, gewöhnlich als Syenit bezeichnete Gestein stammt von Ailsa Craig, einer kleinen Insel im Firth of Clyde, ist von felsitischer Struktur u. besteht aus einer aus Feldspaten, Hornblende u. Quarz zusammengesetzten Grundmasse, in welcher sehr kleine Feldspalte eingebettet liegen. Die optische Unters. der Hornblende ergab die Identität mit Riebeckit (SAUER). Im Gesteinspulver konnte noch Zirkon nachgewiesen werden. Die nähere Natur unregelmäfsig konturierter, dunkelblauer Flecken der Oberfläche des Gesteins konnte nicht bestimmt werden. (MMag. **9**. 219—21. 18/4. [27/1.*]. London.) NIES.

G. A. J. Cole, *Über das Vorkommen von Riebeckit in Grofsbritannien.* Von Mynydd Mawr, dessen Felsit schon als Riebeckit enthaltend bekannt war, werden neue, bessere Funde der von SAUER aufgestellten Mineralspezies beschrieben, welche eine gute optische Unters. zulassen. Ferner wurden zwei Euritgerölle, von der Isle of Man u. von Moel-y-Tryfan, als ebenfalls Riebeckit führend erkannt. (MMag. **9**. 222—26. 18/4. [27/1*.] London.) NIES.

R. Zaloziecki, *Bildung von Erdöl und Erdwachs.* Obwohl nicht allgemein, so doch vorherrschend hat sich in letzter Zeit die Ansicht vom tierischen Ursprunge des Erdöles u. Erdwachses Bahn gebrochen. Damit ist jedoch nur ein Teil der Aufgabe gelöst, u. es bleibt noch die Beantwortung der positiven Frage, auf welche Art der Umwandlungsprozefs der tierischen Reste sich vollzogen hat. Die Unterss. ENGLER's (**88**. 987. **89**. I. 464) können nicht absolut als entscheidend angesehen werden, weil einerseits hohe Temperatur angewandt wurde, die bei der Bildung der Erdöle ausgeschlossen scheint, andererseits weil die ENGLER'schen Destillate in chemischer Beziehung nur eine einseitige Analogie mit Naturölen haben. Trotzdem lassen sich die ENGLER'schen Verss. auch zur Erklärung des natürlichen Fettumwandlungsprozesses heranziehen u. auf ihrer Grundlage eine Theorie des Bituminisationsprozesses aufstellen, welche zwar vorläufig der direkten Beweise entbehren wird, jedoch mit der chemischen Zus. der Erdöle im vollen Einklange steht u. auch den sonstigen über Erdöl u. Erdwachs bekannten Thatsachen nicht zuwiderläuft.

Zuvor will indes Vf. noch die Emanationshypothese einer Stütze berauben, die deren Unhaltbarkeit nach sich ziehen soll. Er beschränkt sich hierbei auf die MENDELEJEFF'sche Hypothese, welche ein besonderes Interesse verdient. Nach derselben hat man an der Grenze der festen Erdkruste, nach Analogie eines Hochofens, zunächst von aufsen nach innen fortschreitend eine Schlackenzone u. darunter eine Zone von Kohlenmetallen, speziell Kohleneisen. Die von den Gebirgsrändern hinabführenden Spalten führen nun das W. bis zu den glühenden Kohlenmetallen, wobei Zerss. entstehen, welche KW-stoffe. erzeugen können. Zum Zustandekommen dieser Rkk. ist aber eine unmittelbare Berührung der aufeinander wirkenden Stoffe unerläfslich, die indes hier unmöglich ist. Die Bildung von Rissen u. Spalten kann nur so weit reichen, als das Material fest u. spröde ist, im weichen plastischen Material oder gar im flüssigen sind dieselben undenkbar. Die feurigflüssigen Metalle sind daher vor dem Eindringen des W. durch die plastische u. weiter unten flüssige Schlackenzone vollständig geschützt u. demnach auch eine Wechselwirkung ausgeschlossen.

Eine Widerlegung der Emanationstheorie ist deshalb von Wichtigkeit, weil dadurch der Bildungsherd des Erdöles aus dem Bereiche der Pyrosphäre entrückt u. die Annahme hoher Temperaturen als Bildungsfaktoren ausgeschlossen werden mufs. Dagegen hat nach den Fundstätten der Öle in den älteren sedimentären Schichten

offenbar der Zeitfaktor u. der höhere Druck bei der Erklärung eine wichtige Rolle einzunehmen. Letzterer wird bewirkt, teils durch die überlagernden Schichten, teils durch den Gasdruck der infolge Zers. organischer Substanzen gebildeten gasförmigen Prodd. Als weitere Agenzien, welche beim Bildungsprozesse des Erdöls mitgewirkt haben können, hat man die chemischen Bestandteile des W., die in den Gesteinsschichten eingeschlossene Luft, die Wirkung der Kapillarität u. endlich die chemische Einw. des Gesteinsmaterials innerhalb der Ursprungsstätten aufzuzählen. Als analogen Fall kann man die Zers. der vegetabilischen Stoffe zu Mineralkohle betrachten. Die Verschiedenheit der Endprodd. kann hierbei nicht wundernehmen, wenn man die Verschiedenheit des Ausgangsmaterials in Betracht zieht.

Es ist einigermafsen schwierig, sich die tierischen Reste so reichlich vorzustellen, dafs daraus die ungeheuren Ölvorräte hervorgehen konnten. Indes mufste offenbar der reich entwickelten Flora, deren Reste in den Kohlenlagern vorliegen, auch eine reiche Fauna entsprechen, deren Reste überdies durch Zusammenschwemmen vermehrt sein können. Die Eigentümlichkeiten der Öllagerstätten weisen auf marine Uferbildungen hin. Nachdem bei der Zers. die am leichtesten vergänglichen stickstoffhaltigen Verbb. der tierischen Leiber verschwunden waren, wurde die Fäulnis durch den Salzgehalt des Seewassers eingeschränkt, so dafs die stickstofffreien tierischen Fette verhältnismäfsig unversehrt innerhalb der Schlamm- u. Sandschichten aufgespeichert werden konnten. Die Fette gingen nun weiter in Fettsäuren über, während das Glycerin ausgewaschen wurde, u. die Fettsäuren bildeten nun das eigentliche Material der unter dem Einflusse von Druck u. Wärme erfolgenden Destillation, wobei sich neben Äthylenen auch Acetylene bildeten. (D. **280**. 69—72. 17/4. u. 85—89. 24/4.) SACHSSE.

Analytische Chemie.

Walter Hempel u. **L. M. Dennis**, *Über die volumetrische Bestimmung der dampfförmigen Kohlenwasserstoffe.* Die Leuchtkraft des Gases ändert sich sehr stark, je nachdem die C-reichen, dampfförmigen KW-stoffe. vorwiegen oder zurücktreten. Die bisherige Leuchtgasanalyse liefs oft keinen Zusammenhang mit der Leuchtkraft erkennen, weil die bei der Analyse durch H_2SO_4 u. Br absorbierbaren, sogen. schweren KW-stoffe. zum Teil Gase, wie Acetylen, Äthylen etc., zum Teil Dämpfe, wie Benzol, Naphtalin etc., also sehr verschiedener Natur sind. BUNSEN bestimmte die dampfförmigen KW-stoffe. durch Absorption mit absol. A. u. Abscheidung aus der alkoh. Lsg. durch Eingiefsen derselben in wss. NaCl-Lsg. Das Verfahren erheischt sehr grofse Gasmengen u. giebt nicht die Volumprozente der dampfförmigen KW-stoffe. im Gase an. BERTHELOT's Trennungsverfahren mittels Bromwasser ist nach TREADWELL u. STOKES (**88**. 1588) ungenau, E. ST. CLAIRE-DEVILLE's Verfahren endlich (**89**. II. 526), welches auf der Ausscheidung der dampfförmigen KW-stoffe. bei 22° beruht, ist nicht allein sehr langwierig, sondern liefert auch niedrigere Werte als dasjenige von BUNSEN.

Vff. haben versucht, aus 100 ccm Gas die dampfförmigen KW-stoffe. durch ganz wenig absol. A. zu absorbieren u. direkt volumetrisch zu bestimmen. *Ausführung.* Das Leuchtgas wird in einer einfachen Gasbürette über mit Leuchtgas gesättigtem Sperrwasser gemessen. Hierauf wird es mittels ganz enger Verb.-Kapillare in eine Gaspipette übergeführt, in welcher sich über Hg 1 ccm absol. A. befindet, u. mit diesem 3 Minuten lang geschüttelt. Die Gaspipette sei nach Art der Explosionspipette (HEMPEL's Gasanalyt. Meth. S. 22. Fig. 17) eingerichtet. Vor dem Versuche sättigt man den A. mit Leuchtgas, indem man ca. 50 ccm Leuchtgas in die Pipette einsaugt u. mehrere Minuten mit dem A. schüttelt u. dann wieder austreibt. Beim

Überführen des Gases lasse man das Sperrwasser nur bis in die Kapillare treten; man vermeide die Verd. des A. Das durch Schütteln mit A. von den dampfförmigen KW-stoffen. befreite Gas wird hierauf in die Bürette zurückgeführt, wobei man sorgsam vermeidet, daſs A. in die Verb.-Kapillare tritt. Um den A.-Dampf im Gasreste zu absorbieren, bringt man denselben wieder in die Pipette, in welcher sich 1 ccm W. über Hg befindet, u. schüttelt 3 Minuten lang, worauf man das Gas in die Bürette zurückführt. Die so erhaltene Volumdifferenz entspricht den Dämpfen. Das verwendete W. ist vorher ebenfalls mit Leuchtgas zu sättigen; Temperaturdifferenzen sind möglichst zu vermeiden. — Da die dampfförmigen KW-stoffe. in NaOH-Lsg. l. sind, so fiel bisher die CO_2-Bestimmung etwas zu hoch aus. Man vermeidet diesen Fehler, wenn man die Bestimmungen in nachstehender Reihenfolge vornimmt: Dampfförmige KW-stoffe., CO_2, schwere KW-stoffe., O, CO, H u. CH_4. — Mit 1 ccm A. u. 1 ccm W. kann man aus 100 ccm Gas 3% Dämpfe absorbieren. Dresdener Leuchtgas ergab 0,74 u. 0,70 Volumprozente, Ölgas 4,6 Volumprozente dampfförmige KW-stoffe. — Resultate genau. (B. **24.** 1162—64. 27/4. [15/4.] Dresden.) HEFELMANN.

G. Lunge, *Zur gasvolumetrischen Analyse.* An Stelle der Federklammern, in welchen behufs endgiltiger Vol.-Einstellung das Niveau- u. das Reduktionsrohr des Gasvolumeters (**90.** I. 745—49) gleichzeitig verschoben werden, empfiehlt Vf. jetzt eine *Doppelschraubenklammer* oder *Gabelklammer* (Fig. 80 u. 81). An einer guſseisernen Gabel sitzen vorn zwei korkgefütterte Klammern, eine kleinere *a* für das unterhalb des 100-Punktes zu fassende Reduktionsrohr u. eine gröſsere *b* für das Niveaurohr. Die Gabel wird durch einen gewöhnlichen oder durch eine Feder verstärkten Muff *c* (in Fig. 80 in gröſserem Maſsstabe gezeichnet) am Stativ festgehalten. Durch diese Gabelklammer wird das Reduktionsrohr mit dem Niveaurohr zu einem gemeinsam beweglichen Systeme vereinigt. Man bringt nach Beendigung der Gasanalyse das System in das ungefähre Niveau des Hg im Meſsrohr, stellt das Niveaurohr in seiner Klammer *b* so, daſs das Hg im Reduktionsrohr genau auf 100 kommt, und verschiebt dann die Gabelklammer mit den beiden Röhren zusammen durch den Muff *c*, bis die Niveaus in beiden Röhren aufeinander einstehen. (J. F. MEYER-Zürich, und C. DESAGA-Heidelberg liefern die Klammer.)



Fig. 80.

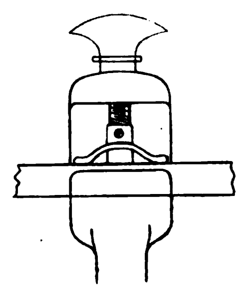


Fig. 81.

Weiterhin macht Verf. darauf aufmerksam, daſs sein Gasvolumeter oder sogar jedes gewöhnliche Nitrometer ohne weiteres als *Barometer* gebraucht werden kann. Um das Instrument in ein Barometer zu verwandeln, schlieſst man den Ausgangshahn des Meſsrohres, senkt das Niveaurohr, bis das Hg im Meſsrohre den Hahn verläſst u. miſst nun den vertikalen Abstand der beiden Hg-Kuppen im Meſsrohr u. Niveaurohr mittels eines gewöhnlichen Metermaſsstabes. Dieser Abstand giebt den Barometerstand des Augenblicks an. — Im zweiten Teile der Arbeit weist Verf. in sehr animoser Weise die Bemängelung der gasvolumetrischen Methoden seitens A. BAUMANN (**91.** I. 761) zurück u. unterzieht andererseits die von letzterem angegebenen Methoden (l. c.) einer scharfen Kritik. Nach dem Vf. ist die Ausführung der BAUMANN'schen Verss. keine expeditive, u. die erhaltenen Resultate sind nicht so genau, wie sie einfacher auf anderem Wege gewonnen werden. (ZAng. 1891. 197 bis 200. Zürich.) HEFELMANN.

A. Petermann, *Bodenanalyse.* Verf. beschreibt die Methoden, welche auf der

Station Gembloux für diesen Zweck angewandt werden. (Brüssel bei G. Mayolez 1891 63 S.) Sachsse.

Guichard, *Hydrotimetrie. — Neue analytische Anwendungsweisen derselben.* (Forts. von **90**. II. 637.) Die hydrotimetrischen Bestimmungen können durch verschiedene Substanzen beeinflufst werden. So z. B. ist die Menge des A. nicht indifferent; man sollte von diesem daher nicht mehr verwenden, als Boutron und Boudet angegeben haben. Verf. wendet folgende Titerfl. an: 300 g Ölsäure, 300 g Soda, 400 g dest. W. u. 1100 ccm 90%igen A., hier ist die A.-Menge geringer, als die von den genannten Autoren empfohlene. — Auch zu grofse Kochsalzmengen stören das Resultat; daher kann man die Härte des Meerwassers nur dann richtig ermitteln, wenn man seinen Chlornatriumgehalt durch Verd. auf denjenigen der Brunnenwässer bringt. Um in NaCl-reichen Wässern den Kalk zu bestimmen, fügt Vf. verd. H_2SO_4 u. das doppelte Vol. A. hinzu, läfst absitzen und dekantiert. Der Niederschlag wird in sd. W. gel., auf das ursprüngliche Vol. gebracht und, wie in der ersten Abhandlung (l. c.) angegeben, titriert. Selbst die Menge des dest. W., welches zum Hervorrufen des Schaumes erforderlich ist, mufs bei Berechnung der durch die Hydrotimetrie erzielten Resultate in Abrechnung gebracht werden. Zuckerarten sind ohne Einflufs auf die Methode, dagegen ist dies bei einigen Metallsalzen der Fall.

Anstatt Seifenlsgg. für die hydrotimetrische Fl. anzuwenden, kann man, wie Vf. früher angeführt hat, auch Ölsäure, Stearin- oder Margarinsäure nehmen; auch viele andere Fette, z. B. das Öl der süfsen Mandeln, lassen sich nach der Verseifung benutzen. Aus 10 g Mandelöl stellt man sich eine ca. 360 ccm fassende Lösung her. Ricinusölseife giebt keinen beständigen Schaum, ebenso wenig geeignet sind Butter- und Kakaofett, so wie die mit NH_3 Emulsionen liefernden Öle.

Mittels der hydrotimetrischen Methode kann man ferner den Gehalt von Seifen an fettsauren Salzen bestimmen, ebenso auch die in einem Handelsartikel vorhandene Fettmenge. Man extrahiert in geeigneter Weise aus der zu untersuchenden Substanz das Fett durch Ä; für hornartige Substanz beschreibt Vf. einen Extraktionsapparat. Das Fett wird verseift, indem man direkt alkoh. Natronlsg. zu der äther. Lsg. des Fettes hinzufügt, die Seife abfiltriert, auswäscht, den Ä. oder besser PAe. verjagt u. den Rückstand mit HCl neutralisiert. Man l. die Fettsäure in 25 ccm A., neutralisiert event. diese Lsg. und titriert nunmehr mit Bariumnitratlsg. Als Titerlsg. für letztere kann eine Lsg. von 18 Ölsäure, 60 W., 70 A. von 96° und 10 NH_3, welche man entsprechend verdünnt, dienen. (JPCh. [5.] **23**. 382—86. 15/4.) Proskauer.

Thomas Neilson, *Neue Methode zur Bestimmung des Schwefels in Kohle etc.* 1 g Koks wird mit 2 g Na_2CO_3 und 0,5 g $MnCO_3$ gemischt, u. die M. wird in einer flachen Platinschale 1 Stunde auf schwache Rotglut erhitzt. Die geschm. M. wird durch W. u. HCl aufgenommen, die Lsg. wird zur Trockene eingedampft, der Rückstand wird mit verd. HCl wieder aufgenommen, dann wird filtriert u. im Filtrat die H_2SO_4 durch Chlorbariumfällung bestimmt. Es ist zweckmäfsig, die Analyse durch einen zweiten eben so durchgeführten Gang der Operationen mit den Reagenzien für sich zu kontrollieren. (ChN. **63**. 192.) Bodländer.

A. Irving, *Notiz über die Lösung von Calciumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser.* Nach einigen überaus roh angestellten Versuchen über die Wärmetönung bei dem Einleiten von CO_2 in Kalkwasser hat der Vf. untersucht, wieviel $CaCO_3$ sich in CO_2-haltigem W. löse. Es gelang unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen nicht, alles beim Einleiten von CO_2 in Kalk- und Barytw. ausgefällte Carbonat durch weiteres Einleiten in Lsg. zu bringen, sondern nur 30,6, bezw. 8,7%. Daran werden tadelnde Bemerkungen über die Ungenauigkeit der Angaben in Lehrbüchern geknüpft. (ChN. **63**. 192—93.) Bodländer.

G. Hattensaur, *Zur Schwefelbestimmung in Eisen und Stahl.* Bestimmungen des S in Martinmetallen lieferten vollkommen übereinstimmende Resultate, gleichviel ob S durch Auflösen des Eisens in HCl in H_2S übergeführt, durch Metallsgg. in Schwefelmetall umgewandelt u. als solches gewogen wurde, oder aber durch Oxydation nach Lsg. des Eisens in konz. Natriumkupferchloridlsg. in Sulfat verwandelt wurde. MEINEKE (**88.** 912) hatte gegen ersteres Verfahren bekanntlich den Einwand erhoben, daſs nur in einer kleinen Anzahl von Fällen der gesamte S als H_2S entwickelt werde, während in der groſsen Mehrzahl der Fälle ein beträchtlicher Teil des S in dem Auflösungsrückstand verbleibe u. der Bestimmung entgehe. Trotz des ziemlich beträchtlichen Cu-Gehaltes einiger Proben hatte die Bestimmung als Sulfid dieselben Resultate herbeigeführt wie die Oxydationsmethode. (ChZ. **15.** 521. Brünn. Techn.-chem. Lab. d. techn. Hochsch.) HEFELMANN.

C. Friedheim u. H. Leo, *Bestimmung freier Salzsäure neben sauren Phosphaten mittels Calciumcarbonat.* LEO hat früher (**89.** II. 268) eine Methode zu diesem Zwecke angegeben, deren chemische Grundlage die folgende ist. Freie Salzsäure wird nach dem Schütteln mit pulverförmigem Calciumcarbonat und Austreiben der CO_2 neutralisiert, die Acidität saurer Phosphate, deren Zus. der Formel RH_2PO_4 entspricht, dagegen bei gleicher Behandlung nicht geändert. Titriert man also ein Gemenge beider Körper einesteils vor, anderenteils nach der Behandlung mit Calciumcarbonat, so muſs sich daraus der Gehalt an beiden berechnen lassen. Gegen die Richtigkeit der theoretischen Grundlage der Methode sind von HOFFMANN und WAGNER (**90.** II. 977) Bedenken erhoben worden, die zwar zum Teil ihre Richtigkeit haben mögen, jedoch nicht geeignet sind, die Anwendbarkeit der Methode zu beeinträchtigen, sobald man nur die von LEO angegebenen Bedingungen einhält, was WAGNER nicht gethan hat.

Während von LEO zuerst angegeben wurde, daſs beim Zusammenbringen von Calciumcarbonat mit dem Phosphat RH_2PO_4 keine nennenswerte Einw. stattfindet, später gesagt wurde, die Acidität bleibe unverändert, liegt der Sachverhalt in der That nun so, daſs bei Lsgg. gewisser Konzentration eine höchst geringe Einw. beider Körper wohl eintritt, aber die Acidität dennoch ungeändert bleibt, aber dies nur dann, wenn man richtig nach der Vorschrift arbeitet, d. h. schnell u. bei gewöhnlicher Temperatur. Ein Teil des Phosphats ist nämlich im Sinne der Gleichung:

$$2NaH_2PO_4 + CaCO_3 = CaH_4P_2O_8 + Na_2CO_3$$

umgesetzt, da aber 1 Mol. des Calciumphosphats dieselbe Menge Alkali zur Titration erfordert wie die äquivalente Menge des Natronsalzes, ist diese Umsetzung auf das Resultat ohne Einfluſs. Ganz anders gestaltet sich jedoch die Sache beim Arbeiten mit konzentrierteren Lsgg., wo man in dem ausgewaschenen Rückstande des $CaCO_3$ Phosphorsäure findet, d. h. das bei verd. Lsgg. gebildete $CaH_4P_2O_8$ ist in unl. einfach phosphorsaures Calcium übergeführt, u. in diesem Falle wird dann selbtsredend die Acidität geändert.

Wie die Konzentration ist auch die Zeitdauer des Vers. u. vor allem die Temperatur von Einfluſs auf den Verlauf desselben. Nach längerem Stehen mit der Phosphatlsg. verwandelt sich das Carbonat in eine zusammenhängende krystallinische M., welche aus Calciumdiphosphat, aus hieraus entstandenem Monophosphat u. unzers. Carbonat besteht. Auch bei erhöhter Temperatur verläuft die Rk. nicht normal. Beim Kochen beider Körper miteinander entweicht CO_2, und es gelingt schlieſslich, die Hälfte der Phosphorsäure der Lsg. zu entziehen:

$$CaCO_3 + 2NaH_2PO_4 = Na_2HPO_4 + CaHPO_4 + H_2O + CO_2.$$

Nicht allein bei Ggw. von Calciumcarbonat tritt diese Umsetzung ein. Behandelt man damit die Lsg. in der Kälte, filtriert u. kocht vor der Titration auf, so wirken die beiden Bestandteile der Lsg. folgendermaſsen aufeinander:

$$CaH_4P_2O_8 + Na_2CO_3 = CaHPO_4 + Na_2HPO_4 + H_2O + CO_2.$$

Unter Entweichen von CO_2 fällt das Calciumsalz aus u. die Acidität der Lsg. wird infolge der Bildung des Dinatriumphosphates geändert.

Läfst sich so nachweisen, dafs in der Arbeitsweise der Gegner der Methode die Ursache der ungünstigen Resultate liegt, so läfst sich auch weiter zeigen, dafs die geäufserten theoretischen Bedenken nicht zutreffend sind. WAGNER ist der Ansicht, dafs bei gleichzeitiger Anwesenheit von freier HCl u. saurem Phosphat freie Phosphorsäure und NaCl sich bilden müsse, erstere aber gebe mit Calciumcarbonat die unl. Verb. $CaHPO_4$, wodurch natürlich ein Minderverbrauch von Alkalien für das saure Phosphat bedingt werde. Dafs dem nicht so ist, läfst sich durch eine einfache Prüfung des ausgewaschenen Nd. beweisen, in welchem keine Phosphorsäure enthalten, so dafs also auch kein Calciumphosphat entstanden ist. (PAr. 614—24.)
SACHSSE.

E. Fricke, *Quantitative Bestimmung des Salpeterstickstoffes.* Die JODLBAUER'sche Methode u. deren Modifikation durch FÖRSTER (**89.** I. 453; **91.** I. 370), welche beide sehr gute Resultate liefern, leiden an dem Übelstande, dafs man nur 0,5 g Salpeter anwenden darf. Die ursprünglich SIEVERT'sche *Reduktionsmethode* wird in der agrikulturchemischen Station Münster wie folgt ausgeführt: 50 ccm einer Lsg. 20 : 1000 werden in einem 600 ccm-Kolben mit dem gleichen Volum W. verd. u. 18—20 g KOH hinzugegeben. Nach der Lsg. giefst man 75 ccm 96%ig. A. hinzu, wirft zur Verhütung des Schäumens einige Körnchen Tierkohle hinein u. versetzt mit je 10—15 g staubfeinem Zn- u. Fe-Pulver. Hierauf wird der Kolben geschlossen u. durch ein Aufsatzrohr mit einer 200 ccm fassenden PÉLIGOT'schen U-Röhre, die mit 10 ccm N.-H_2SO_4 beschickt ist u. kühl gehalten wird, verb. Nach 3—4stündigem Stehen destilliert man mit ganz kleiner Flamme den A. und das gebildete NH_3 ab. Die Dest. mufs ca. 2 Stunden währen u. ist beendet, wenn keine Alkoholtropfen in dem Verbindungsrohr mehr wahrzunehmen sind. Der Inhalt der Vorlage wird mit $^1/_4$ Normal-NaOH-Lsg. zurücktitriert. — Alle bisherigen Verfahren übertrifft nach Ansicht Vfs. die Methode von ULSCH (**90.** II. 926), welche sowohl zur Bestimmung des N in Salpeter, sowie auch zu derjenigen der N_2O_5 in Trinkwässern vortrefflich geeignet ist, wie die Verss. Vfs. bestätigt haben. (ZAng. 1891. 239—41. Münster. Vers.-Stat.)
HEFELMANN.

J. H. Vogel, *Beiträge zur Analyse von Phosphaten.* Die GLASER'sche Methode (**90.** I. 296) findet eine eingehende kritische Besprechung. Betreffend des auf die Löslichkeit der MgO gegründeten Einwandes gegen die Methode seitens TH. MEYER (**91.** I. 241) kann Vf. bestätigen, dafs in dem Gemisch von A., W. u. Säuren mindestens so viel MgO l. ist, dafs die zu analysierende Substanz rein aus MgO bestehen dürfte, ohne dafs eine Ausscheidung derselben stattfinden würde. Die sich direkt widersprechenden Resultate von MEYER (l. c.) einerseits u. von JONES (**90.** I. 730) u. ENGELBRECHT andererseits konnte Vf. leicht aufklären. Es zeigte sich nämlich: 1. Wenn in Phosphatlsgg. neben Fe_2O_3 u. Al_2O_3 nur geringe Mengen MgO vorhanden sind, so gehen beim Ausfällen in der Kochhitze, Verjagen des überschüssigen NH_3 durch Sd., sofortigen Filtrieren u. Auswaschen mit h. W. die geringen Mengen MgO quantitativ in das Filtrat über. 2. Hält man genau die GLASER'sche Vorschrift inne, so kann die MgO-Menge 3—$3^1/_2$% betragen, bei der JONES'schen Vorschrift dagegen nur $1^1/_2$%. Bei Rohphosphaten ist daher eine mit Ausfällung der MgO mit dem Fe_2O_3-Al_2O_3-Phosphatniederschlag meist nicht zu befürchten. — 3. Hat sich bei Ggw. gröfserer Mengen MgO von letzterer etwas ausgeschieden, so l. sich dieselbe beim Sd. bis zum völligen Verjagen des NH_3-Überschusses nicht wieder auf. MEYER hatte mit grofsen, die vom Vf. ermittelte Maximalgrenze überschreitenden Mengen MgO gearbeitet, JONES u. ENGELBRECHT dagegen mit MgO-armen Phosphaten.

Weiterhin hat Vf. untersucht, wie grofs die Fehler werden, wenn man, wie üblicch, die Menge an Fe_2O_3 u. Al_2O_3 durch Halbierung des Phosphatniederschlages berechnet. Die Ergebnisse waren folgende:

Prozente Fe_2O_3	Fehler Prozente	Prozente Al_2O_3	Fehler Prozente	Prozente $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ zu gleichen Teilen	Fehler Prozente
1	— 0,06	1	+ 0,19	1	+ 0,07
2	— 0,11	2	+ 0,38	2	+ 0,14
3	— 0,17	3	+ 0,57	3	+ 0,20
4	— 0,22	4	+ 0,76	4	+ 0,27
5	— 0,28	5	+ 0,95	5	+ 0,34
6	— 0,33	6	+ 1,14	6	+ 0,41
7	— 0,39	7	+ 1,33	7	+ 0,47
8	— 0,44	8	+ 1,52	8	+ 0,54
9	— 0,50	9	+ 1,71	9	+ 0,61
10	— 0,55	10	+ 1,90	10	+ 0,68

Angesichts dieser Fehler empfiehlt Vf. die Ausführung der von Stutzer vorgeschlagenen Trennung von Fe_2O_3 u. Al_2O_3 in Phosphaten, was auch von Gruber u. Jones vorgeschlagen haben. Verf. giebt eine detailierte Beschreibung eines das Stutzer'sche Verfahren in einigen Punkten formell modifizierenden Verfahrens, welches die Ausführung desselben in kurzer Zeit gestattet. — Schliefslich wird noch darauf hingewiesen, dafs sich nach dem Glaser'schen Prinzip der Gang einer *Erdanalyse* wesentlich einfacher gestaltet. In 100 ccm des sauren Auszuges (200 g Erde auf 1 l) wird nach Glaser CaO mit H_2SO_4 u. a. ausgefällt, das Filtrat, dem man nach der Verdampfung des A. etwas Na_2HPO_4-Lsg. hinzufügt, mit NH_3 bei Siedehitze übersättigt, mit NH_3 ausgewaschen u. im Filtrate nach Verdampfung der NH_4-Salze direkt K_2O bestimmt. Verunreinigungen des K_2PtCl_6 bleiben beim Filtrieren des in h. W. gel. K_2PtCl_6 auf dem Filter zurück. — In einer Nachschrift bestreitet Vf. auf grund seiner obigen Verss. die Richtigkeit der Angaben K. Wohlbab's (**91.** I. 810), welcher selbst bei Ggw. von 12% MgO den Nd. von $Fe_2O_3.Al_2O_3$-Phosphat MgO-frei erhalten hatte. Vf. rechnet Wohlrab auf grund seiner obigen Tabelle einen konstanten Verlust von 0,32 % an Fe_2O_3-Al_2O_3-Phosphat nach (? D. Ref.). (ChZ. **15**. 495—99. Coïmbra. Agrik.-chem. Stat.) Hefelmann.

Th. Meyer, *Ist der nach Glaser's Methode erhaltene Niederschlag von Eisen- u. Thonerdephosphat mit Magnesia verunreinigt?* Verf. pflichtet jetzt K. Wohlrab's Angeben (**91.** I. 810) sowie denjenigen von R. Jones (**90.** I. 730) bei und erklärt die Ursache der Kontroverse durch die verschiedene Art des NH_3-Verjagens. Den Ausdruck, „alles NH_3 verjagen" von Jones, bemängelt Vf., weil zuerst beim Sd. das freie NH_3 fortgeht, später aber auch ein Teil des gefundenen NH_3, indem sich kleine Mengen von $(NH_4)_2SO_4$ in NH_4HSO_4 umwandeln. Bei zu lange fortgesetztem Sd. wird thatsächlich ein Teil des Eisenthonerdephosphates wieder gel.; das gel. scheidet sich indes schon beim längeren Stehen im Filtrate wieder aus. Um eine Lsg. von Nd. zu verhüten, hatte Vf. NH_3 nur bis zur eben neutralen Rk. fortgekocht u. alle MgO mit in den Nd. bekommen. Kochte Vf. bis zur schwach sauren Rk., so ging alles Eisenthonerdephosphat in Nd., alle MgO aber in Lsg. — Vf. betont nochmals scharf, dafs auf Zusatz von NH_3 zu der von A. befreiten Fl. vollständig fallen: Eisenoxydphosphat, Thonerdephosphat und $MgNH_4PO_4$. Beim Sieden der Fl. geht letzteres vollständig wieder in Lsg. u. kann im Filtrat vom Eisenthonerdeniederschlag durch NH_3 vollständig gefällt werden, eine sehr geeignete Methode zur Bestimmung der MgO in Phosphaten. (ZAng. 1891. 243—44. Mülheim a. Rh.) Hefelmann.

H. Bretet, *Direkte Bestimmung der freien und der gesamten Kohlensäure in Mineralwässern.* Um die freie CO_2 zu bestimmen, verwertet Vf. die zu gleichem Zwecke schon oft benutzte Eigenschaft des Phenolphtaleïns, sich bei Gegenwart von Carbonaten der Alkalien rot zu färben, beim Übergang derselben in Dicarbonate aber farblos zu werden. Fügt man also zu einem freie CO_2 und Dicarbonate enthaltenden W. Pottaschelsg. hinzu, so bleibt Phenolphtaleïn so lange farblos, als das Kaliumcarbonat in Dicarbonat umgewandelt wird, d. h. freie CO_2 vorhanden ist. Ist letztere gebunden, so tritt beim nächsten Tropfen von K_2CO_3-Lsg. Rotfärbung auf. Setzt man jetzt Normal-H_2SO_4 im Überschusse hinzu, vertreibt die CO_2 durch Erwärmen u. titriert mit Pottaschelösung zurück, so läfst sich aus dem Verbrauch der letzteren die gesamte CO_2 ermitteln. (JPCh. [5.] **23**. 339—41. 1/4.) PROSKAUER.

G. Lunge u. **L. Marchlewski**, *Neuer Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure (insbesondere der gebundenen) auf gasvolumetrischem Wege.* Nach einer kritischen Besprechung der CO_2-Bestimmungsmethoden im allgemeinen u. der gasvolumetrischen Verfahren im besonderen empfehlen Vff. eine Methode, welche am nächsten

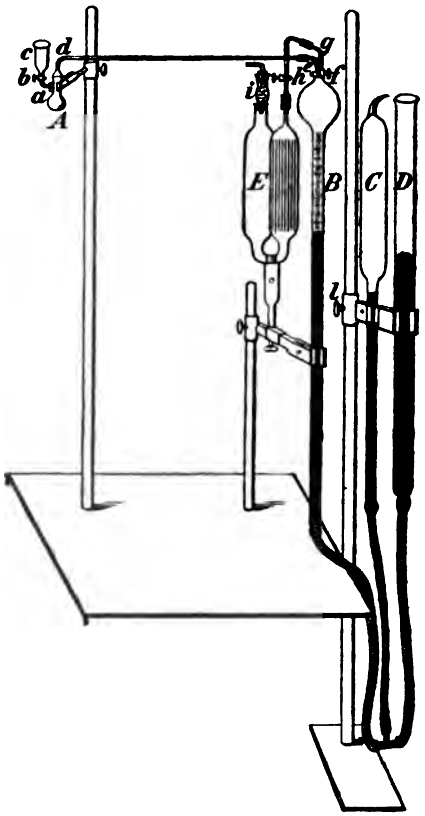


Fig. 82.

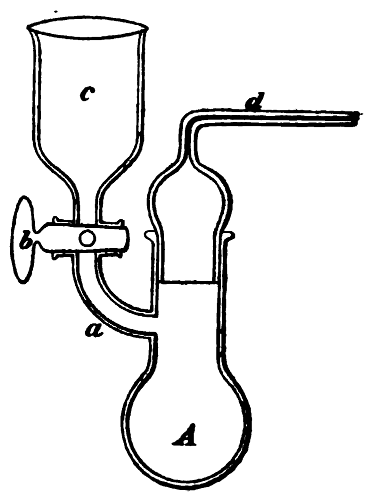


Fig. 83.

mit derjenigen von PETTERSSON (**90**. II. 169) verwandt ist, sich aber von dieser nicht nur durch den Wegfall der besonderen Reduktion auf 0° u. 760 mm unterscheidet, sondern auch dadurch, dafs ein einziges Auskochen genügt. Fig. 82 zeigt den App.

in $^1/_2$ Gröſse; Fig. 83 stellt das Zersetzungskölbchen dar, dessen Kugel *A* bei festen Substanzen 30 ccm faſst. Für die Bestimmung der CO_2 in Legg. oder des C in Eisen wählt man gröſsere Gefäſse, mit Kühler versehen. Das Seitenröhrchen *a* läuft in einen Glashahn u. Trichter *c* aus; der 18 mm weite Hals trägt einen eingeschliffenen Hohlstöpsel, der in eine ziemlich feine, 35 cm lange Kapillare *d* ausläuft. *d* führt zu dem Seitenröhrchen *e* eines Gasvolumeters (**90**. I. 745). Letzteres besitzt ein kugelförmig erweitertes Gasmeſsrohr *B*, dessen Kugel fast 106 ccm enthält. Der Teilstrich 100 befindet sich dicht unter der Kugel, u. die Teilung ist auf dem cylindrischen Rohre bis 150 in $^1/_{10}$ ccm fortgesetzt. Der Hahn *f*, ein FRIEDRICHS'scher Patenthahn, besitzt eine in das Seitenröhrchen *e* u. eine andere in das im rechten Winkel dazu gekrümmte Kapillarröhrchen *g* auslaufende schiefe Bohrung; beide mit *B* kommunizierend. *g* ist mit einem anderen kapillaren Knieröhrchen verbunden, das unten in den Doppelbohrungshahn *h* ausläuft. *h* steht mit dem Orsatrohre *E* in Verb., das mit KOH- oder NaOH-Lsg. (1:3) gefüllt ist. Alle Kautschukverbb., auſser *e*, sind mit Draht zugeschnürt. Auf *E* befindet sich das Natronkalkröhrchen *i*. Reduktionsrohr *C* u. Niveaurohr *D* werden von der Gabelklammer *l* (**91**. I. 993) gehalten. — *C* läuft besser in eine Kapillare *k*, als in einen Hahn aus. — Um den Apparat einzustellen, bestimmt man zunächst den Barometerstand des Augenblicks, an dem Apparat selbst, wie LUNGE jüngst beschrieben hat (**91**. I. 993), berechnet den Raum, welchen bei t^0 u. *b* mm Druck ein mit W. gesättigtes Luftvolum einnimmt, das im trockenen Zustande bei 0° u. 760 mm = 100 ccm sein würde, nach der Formel:

$$\frac{100 \,.\, (273 + t)\, 760}{273\,(b - f)},$$

setzt *f*, die Spannung des Wasserdampfes für *t* zwischen 12 u. 25° = $t - 2$, stellt *D* so ein, daſs das Hg in *C* gerade auf dem berechneten Teilstrich zu, saugt bei *k* ein Tröpfchen W. ein u. schmilzt *k* zu, wobei man *C* durch einen Pappeschild oder dergl. vor Erwärmung schützt. *C* ist dann ein für allemal fertig gestellt, so daſs spätere Korrektionen für *b* u. *t* unterbleiben können. — *Ausführung*. Nachdem man sich durch einen blinden Vers. von der Dichtigkeit des Apparates überzeugt hat, bringt man in das Kölbchen *A* die abgewogene Substanz u. dazu ca. 0,08 g feinen, 0,2 mm dicken Al-Draht, d. h. so viel, daſs sich daraus etwas über 100 ccm H entwickeln. Man setzt den Stopfen auf *A*, evakuiert, wobei *E* als Pumpe dient, läſst dann durch *b* ein wenig Säure eintreten u. erwärmt gelinde ca. 2 Minuten. Dies Verfahren wiederholt man noch zweimal, so daſs *A* bis *a* gefüllt ist. Alle CO_2 wird durch H ausgetrieben; man wartet, bis alles Al klar gel. ist, stellt *E* so, daſs das Hg etwas tiefer steht als in *B*, läſst durch *b* so viel Säure eintreten, daſs diese bis fast an *f* reicht, schlieſst *f* u. wartet ca. 10 Minuten bis zum Temperaturausgleich. Darauf stellt man *C* u. *D* so, daſs die Niveaus in *B* u. *C* zusammenfallen, während *C* auf 100 steht, liest in *B* ab, führt das Gas zur Absorption der CO_2 dreimal nach *E* hinüber u. zurück, läſst schlieſslich die Lauge wieder bis *h* steigen, stellt *C* u. *D* auf das neue Volum in *B* ein u. liest wieder ab, wobei man bei gröſseren Mengen CO_2 einige Minuten wartet. Der ganze Vers. dauert 15—20 Minuten. Der Unterschied bei der Ablesung vor u. nach der Behandlung mit NaOH-Lsg. = *n*, ergiebt die CO_2 in Kubikzentimetern bei 0° u. 760 mm, oder nach Multiplikation mit 1,966 das Gewicht der CO_2 in Milligramm. Eine Substanz *g* enthält: $\frac{n \times 0{,}1966}{g}$ % CO_2. Man kann zweckmäſsig folgende Mengen einwägen:

		1 ccm CO_2-Gas entspricht:
bei an CO_2 reicher Substanz . . .	0,1966 g	1,0 % CO_2
bei an CO_2 weniger reicher Substanz .	0,3932 g	0,5 % CO_2
bei an CO_2 armer Substanz	1,966 g	0,1 % CO_2.

Ebenso leicht kann man die Resultate gleich auf $CaCO_3$ beziehen etc. (J. G. CRAMER, Zürich, und C. DESAGA, Heidelberg, fertigen den Apparat.) — Resultate sehr gut. (ZAng. 1891. 229—35. Zürich. Technisch-chem. Labor. d. Polytechn.) HEFELMANN.

F. W. Mar, *Über einige Punkte bei der Bestimmung des Bariums als Sulfat.* Der Nd. von $BaSO_4$ setzt sich schnell u. in mehr krystallinischer Form ab, wenn die zu fällende Ba-Lsg. einen hohen Gehalt an KCl u. einen grofsen Überschufs an HCl enthält. Unter diesen Bedingungen ist die Fällung schon in 5 oder 10 Minuten vollständig. Vf. setzte in einer Versuchsreihe KOH, NaOH oder NH_4OH zu 400 ccm W., fügte, mehr als zur Neutralisation nötig, HCl u. darauf 0,5 g $BaCl_2$ hinzu und fällte mit verd. H_2SO_4. Manchmal setzten sich die Ndd. schnell ab, oft jedoch erst in milchiger Form. Bei einer weiteren Versuchsreihe wurden 0,05 g $BaCl_2$ in 400 ccm W. gel., 10 ccm starke HCl zugesetzt u. 5 bis 0,5 g Alkalichlorid, worauf mit 10 ccm 1 : 3 verd. H_2SO_4 gefällt wurde. Alle Ndd. setzten sich schnell ab, u. der Gehalt an Alkalichlorid schien keinen nennenswerten Einflufs auf das Resultat auszuüben. Endlich wurde die Menge der HCl zwischen 1 u. 50 ccm variiert. Wenn nur 1 oder 2 ccm HCl zugegen waren, erschien der $BaSO_4$-Nd. sofort in milchiger Form u. setzte sich langsam ab; bei Steigerung der HCl trat die Fällung nicht so schnell ein, der Nd. setzte sich aber in dichterer Form schneller ab. Bei Ggw. von 10 bis 15 ccm HCl wurde $BaSO_4$ in leicht abfiltrierbarer Form binnen 12 Min., bei Ggw. von 50 ccm HCl in 5 Min. vollständig krystallinisch abgeschieden. — Aus den ersten Versuchsreihen ergab sich, dafs die Ggw. von starker HCl sehr günstig für die Fällung ist, dafs es ferner thunlich ist, die ganze Menge der H_2SO_4 auf einmal zuzusetzen, u. dafs die Fällung selbst bei Ggw. beträchtlicher Mengen von HCl u. H_2SO_4 vollständig u. bei minimalen Mengen Ba schon in 2—3 Stdn. beendet ist. Es zeigte sich ferner, dafs der schädliche Einflufs der Alkalichloride durch Ggw. von viel HCl nur noch erhöht wurde u. dafs ein Auflösen des Nd. in h. H_2SO_4 u. nochmalige Fällung durch Verd. dieser Lsg. den Fehler nicht aufhebt. Gute Resultate erhält man dagegen, wenn man den Nd. in H_2SO_4 löst, die Lsg. zur Trockne verdampft u. den kryst. $BaSO_4$-Nd. auswäscht. (Sil. [3.] **41.** 288—95. Kent Chem. Lab. Yale-College.) HEFELMANN.

C. F. Cross u. **E. J. Bevan,** *Die volumetrische Bestimmung der Thonerde.* Verff. halten nach häufiger Wiederholung ihrer Versuche die Angabe (**90**. II. ...) aufrecht, dafs Thonerde und H_2SO_4 bei Anwendung von Methylorange neutral reagieren, wenn das Verhältnis $Al_2O_3 : SO_3 = 2 : 5$ ist. Die Ursache der gegenteiligen Beobachtungen von LUNGE (**90**. II. 27), dafs Methylorange neutrale Rk. bei dem Verhältnis $Al_2O_3 : SO_3 = 1 : 3$ anzeige, vermögen die Vff. nicht zu erkennen, da auch nach einem Austausch der angewandten Indikatoren zwischen LUNGE und den Vff. auf beiden Seiten die ursprünglichen Resultate erhalten wurden; die Zahlen der Vff. wurden auch von mehreren anderen selbständig arbeitenden Chemikern erhalten. (JSI. **10**. 202—3; London Section. [16/2.*].) BODLÄNDER.

L. L. de Koninck u. **M. Ledent,** *Wirkung der Schwefelalkalien auf die Lösungen der Metalle der Eisengruppe.* Überschüssiges NH_4SH l. bekanntlich Spuren Mn u. Ni aus MnS u. NiS. Vff. haben das Verhalten der Salze der Fe-Gruppe gegenüber Na-, resp. K-Polysulfiden studiert u. gefunden, dafs Ni-, Co- u. Fe-Salze bei Einw. von überschüssigem Na-, resp. K-Polysulfid äufserst dunkle, aber dennoch klare Fll. geben, welche scheinbar gel. Sulfid enthalten. Bei Ni ist die Lsg. schwärzlichbraun, bei Co schmutzigviolett u. bei Fe endlich dunkelbraun, allmählich in Grün übergehend. Letztere Rk. ist sehr empfindlich für Fe-Salze, wie DE KONINCK schon früher erkannte. Zn- u. Mn-Salze erzeugen keine besondere Färbung; die Sulfide sind entweder unl. oder swl. in Polysulfidlsg. — Die weitere Bearbeitung dieser Frage behalten sich Vff. vor. (ZAng. 1891. 202—3.) HEFELMANN.

Anton Baumann, *Neue Methoden der quantitativen Analyse.* (Forts. v. **91**. I. 761.) II. *Bestimmung des freien Jods.* J in Wasser wirkt auf H_2O_2 ähnlich wie MnO_2 in W. u. $K_2Cr_2O_7$ in neutraler Lsg. zersetzend ein. Diese Rk. ist vielleicht eine „katalytische“, wahrscheinlicher jedoch wird zunächst HJ u. O gebildet, HJ darauf durch H_2O_2 unter Abscheidung von J zers., welches dann die O-Entwickelung von neuem einleitet. Ganz anders verhält sich dagegen J gegen alkal. H_2O_2. Entgegen der allgemeinen Lehrmeinung bildet sich bei Einw. von KOH u. H_2O_2 auf J nicht KJO_3, sondern KJO. Die Rk. verläuft in folgenden zwei Phasen:

I. $J_2 + K_2O = KJO + KJ$; II. $KJO + KJ + H_2O_2 = 2KJ + H_2O + O_2$.

Ausführung. In den weiteren Raum des Entwickelungsgefäßes bringt man die zu unters. Lsg. von J in KJ (40—50 ccm), läßt in den eingeschmolzenen Glascylinder zunächst 5 ccm 2%ig. H_2O_2-Lsg. einfließen u. hierauf 10 ccm KOH-Lsg. (1 : 2) und reibt nun den Kautschukpfropfen fest in das Entwickelungsgefäß ein. Man bringt letzteres 10—15 Min. in W. von Zimmertemperatur, setzt den Glashahn über dem Entwickelungsgefäße ein, läßt W. aus der Meßbürette abfließen, faßt das Entwickelungsgefäß am obersten Rande u. dreht die Fl. mit der Vorsicht, daß aus dem Glascylinderchen von der Zerzetzungsflüssigkeit nichts verschüttet wird. Während des Drehens mischt man plötzlich die beiden Fll. u. schüttelt kräftig um, bis keine Volumvermehrung in der Bürette eintritt. Nach einer Minute ist die Zers. beendet. Das nach 30—40 Min. abgelesene Volum wird nach Vfs. Tafeln zur Gasometrie berechnet. 1 ccm O bei 0° u. 760 mm = 11,33 mg J (J = 126,54.)

Titerstellung von Jodlösungen ohne Wage u. $Na_2S_2O_3$ lassen sich nach obigem Verfahren schnell ausführen.

V. *Bestimmung des gebundenen J und der HJO_3.* Gebundenes J setzt man nach Mohr's Verfahren durch Dest. mit saurem Ferrisulfat in Freiheit, fängt es in KJ-Lsg. auf u. verfährt wie oben. Zu Jodaten fügt man KJ u. einen geringen Überschuß an H_2SO_4 oder HCl u. bestimmt J gasvolumetrisch.

VI. *Acidimetrie ohne Normallaugen* [vgl. die von M. Gröger (**90**. II. 216. 324) modifizierte Methode von Fr. Mohr.] In den größeren Raum des Azotometer-Entwickelungsgefäßes giebt man 1—2 g gepulvertes KJO_3, l. in wenig W. mit ca. 10 g KJ, läßt eine gemessene Menge der sehr stark verd. Säure zu, beschickt den eingeschmolzenen Glascylinder mit H_2O_2 u. KOH, schließt den Stopfen fest u. bestimmt J nach erfolgtem Temperaturausgleiche gasvolumetrisch. Von 3—6% ig. Säuren nimmt man 2 ccm zur Analyse.

Das Verfahren ist auch anwendbar zur Bestimmung der Essigsäure im *Essig*, der gesamten freien Säure im *Biere* (nach Entfernung der CO_2) u. der Gesamtsäuren im *Wein*, bei welchen es die Titrierung mit Normallaugen unter Anwendung eines Tüpfelindikators ersetzen soll.

VII. *Tabelle zur gasvolumetrischen Jodometrie und Acidimetrie und zur Bestimmung der Dampfdichte.* Dieselbe giebt das Gewicht eines ccm H für die gewöhnlich herrschenden Temperatur- (10—25°) u. Druckverhältnisse (700—770 mm) an u. ist als Fundamentaltabelle bei allen gasometrischen Analysen zu verwerten, welche bis jetzt ausgearbeitet, aber noch nicht mit besonderen Spezialtabellen versehen worden sind. — Gute Dienste leistet dieselbe auch zur Berechnung der DD. nach V. Meyer's Verfahren. Man multipliziert das verdrängte Luftvolum mit der Tabellenzahl u. erhält sofort das entsprechende Gewicht H. Dividiert man mit der so gefundenen Zahl in das Gewicht der angewendeten Menge Substanz, so resultiert DD. — Die Tabelle enthält die Gewichte eines ccm W. in mg für einen Barometerstand von 700—770 mm u. für eine Temperatur von 10—25° $\left(\text{Werte von } \frac{(b-W)\ 0{,}089\,523}{760\ (1 + 0{,}003\,66\ t)}\right)$.

(ZAng. 1891. 203—10. München. Agrik.-chem. Lab. d. Univ.) Hefelmann.

G. A. Le Roy, *Trennung des Eisens von Kobalt, Nickel und Mangan.* Man bringt die Metalloxyde in schwefelsaure Lsg. u. setzt eine möglichst geringe Menge einer organischen, nicht flüchtigen Säure (Citronensäure) hinzu, dann fügt man einen großen Überschuß einer konz. Lsg. von Ammoniumsulfat zu, welche stark ammoniakalisch gemacht ist. Durch die Lsg. wird mittels Platinelektroden der Strom einer Batterie hindurchgeschickt (300 ccm Gas in einer Stunde). Das Mangan setzt sich am +Pole, Nickel oder Kobalt mit dem Eisen an dem —Pole ab. Nach vollendetem Absatze unterbricht man den Strom, hebt die negative Elektrode heraus, wäscht sie rasch mit sd. W. ab, bringt sie dann in eine gesättigte Lsg. von Ammoniumsulfat, welche mit kaustischem Ammoniak übersättigt ist u. verbindet sie mit dem +Pole der Batterie. Eine andere, gewogene Platinelektrode verbindet man mit dem —Pole u. läßt einen neuen Strom hindurchgehen (100 ccm Gas in der Stunde). Unter diesen Umständen spielt die Elektrode, auf welcher Co, Ni u. Fe abgesetzt sind, die Rolle der lösenden Elektrode. Die Metalle oxydieren sich, während aber Co u. Ni sich in der Fl. l. u. dann metallisch auf der —Elektrode abgesetzt werden, bleibt das in der ammoniakalischen Lsg. unl. Eisenhydroxyd teils auf der negativen Elektrode, teils schwimmt es in der Fl. umher u. kann gewogen werden. (Cr. **112**. 722—23. [6/4.*].) Sachsse.

Alexander Mac Kenna, *Die Fällung des Mangans als Ammoniummanganophosphat.* Zur Bestimmung des als MnO_2 ausgeschiedenen Mangans dient am besten die Überführung in das Ammoniummanganophosphat. Für diese Überführung haben Gibbs und Blair Methoden vorgeschlagen, die sich in gewissen Einzelheiten unterscheiden. Vf. wollte untersuchen, welche von beiden Methoden die einfachere ist, oder ob durch andere Vorschriften der Zweck der quantitativen Abscheidung des Mangans noch besser erreicht würde. Beide Methoden geben genaue übereinstimmende Resultate; das Kochen braucht aber nicht in Platingefäßen vorgenommen zu werden, es genügt auch, die mit Natriumphosphat u. NH_3 versetzte salzsaure Manganlsg. in Glasgefäßen 10 Minuten zu kochen. Bei kürzerer Kochdauer geht der Nd. nicht immer in die für die völlige Ausfällung notwendige krystallinische Form über. Der Nd. kann durch h. W. ausgewaschen werden, da er darin nicht löslicher ist, als in dem von Blair vorgeschlagenen ammoniakalischen W. Ist Eisen in kleiner Menge zugegen, so ist der Nd. goldfarben, u. das ammoniakalische Waschw. nimmt braune Färbung an. Es bildet sich vielleicht ein Doppelsalz von Mangan u. Eisen, welches bei Abwesenheit von Alkaliphosphat in NH_3 etwas l. ist. (Techn. Quart. **3**. 4/11. 90.; ChN. **63**. 184—86.) Bodländer.

Paul Jannasch u. **J. F. Mac Gregory**, *Über eine neue quantitative Trennung von Mangan und Zink.* Die Trennungsmethode beruht auf der leichten u. vollständigen Überführung des Mangans in unlösliches Mangansuperoxydhydrat durch Wasserstoffsuperoxyd in alkal. Fl., wobei die Zinkverbb. keine Veränderung erfahren. Die Ausführung ist die folgende: ca. 0,5 g Mangansulfat u. 0,5 g Zinkvitriol werden in einer Berliner Porzellanschale (600 ccm fassend) in 75—100 ccm W. gelöst, mit etwas verd. HCl angesäuert, reichlich (wenigstens 100 ccm) Salmiaklsg. (15—20%ig) hinzugefügt u. mit konz. Ammoniak (60—100 ccm) stark alkalisch gemacht. In die noch klare Fl. giebt man nun sofort reines Wasserstoffsuperoxyd (50—60 ccm, Überschuß), wodurch alles Mangan sofort gefällt wird. Verluste durch das am Ende der Fällung eintretende plötzliche Aufschäumen u. Spritzen der Fl. werden durch Bedecken der Schale mit einer Glasschale vermieden. Es wird nun auf dem sd. Wasserbade bis zum Absetzen des Nd. erhitzt (10—15 Min.), hierauf derselbe auf einem Filter gesammelt, zunächst mit sd. ammoniakhaltigem W., dann nur mit sd. W. ausgewaschen, dann noch feucht im Platintiegel verascht u. geglüht (Gebläseflamme). Für die Zinkbestimmung ist der kürzere von zwei Wegen folgender: Die Zinklsg. wird in einer größeren Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, der Rückstand

im Luftbade erhitzt (125—150°, 1 Stde.), dann die Ammonsalze durch stärkeres Erhitzen auf einer Asbestschale über der Gasflamme verjagt. Der Rückstand wird in h. W. u. einigen Tropfen Salzsäure gel., die Lsg. filtriert u. in einer Porzellanschale kochend mit Natriumcarbonat gefällt. — Zeitdauer der Analyse: 2 Stdn. — Resultate:

	I. Analyse		II. Analyse	
	Gefunden:	Berechnet:	Gefunden:	Berechnet:
MnO	30,48%	30,35%	30,42%	30,35%
ZnO	28,11 „	28,22 „	28,34 „	28,22 „.

In ähnlicher Weise lassen sich auch Mangan u. Nickel u. wahrscheinlich auch Kobalt trennen, worüber Vff. später mitteilen werden. (Jpr. [2.] **43**. 402—6. 2/4. Heidelberg. Univ.-Lab.) WACHTER.

Manganbestimmung. (Bericht über die bisherigen Arbeiten der vom Verein deutscher Eisenhüttenleute eingesetzten Kommiss. zur Einführung einheitlicher Untersuchungsmethoden.) Bei einer Umfrage in 45 deutschen Eisenhüttenlaboratorien im Jahre 1888 stellte es sich heraus, daſs die WOLFF'sche Ausführungsart der VOLHARD'schen Permanganatmethode für Rohmaterialien allein in 19, für Fertigprodd. in 15 Hüttenwerken benutzt wurde, wobei drei Laboratorien die Abänderung BRAND: Lösen in Salpeterschwefelsäure und weiteres Oxydieren mit BaO_2 in Anwendung brachten. Die $KMnO_4$-Methode von VOLHARD wurde in drei, bez. fünf Fällen angewandt, weiter in je drei Fällen die Methode HAMPE und MEINEKE und je einmal BELANI-REINHARDT u. SCHÖFFEL-DONATH, dann Oxydieren mit PbO_2 u. Titrieren mit As_2O_3 oder deren Na-Salz. Die kolorimetrische Methode wird dreimal für Stahl u. einmal für Roheisen angegeben, auſserdem ist neben den titrimetrischen Verfahren oder für sich allein die gewichtsanalytische Methode mit mannigfachen Abänderungen im Gebrauche. — Da die Unterss. der an eine mehrgliedrige Kommission verteilten Proben nach der Permanganat- und Chloratmethode bedeutende Differenzen im Mn-Gehalte ergaben, so wurden von v. REIS, UKENA und WOLFF beide fraglichen Methoden gemeinsam im Labor. der Hütte Phönix einer eingehenden Unters. unterworfen u. als Ursubstanz $KMnO_4$ gewählt. Zur Prüfung der Methoden wurde der Mn-Gehalt eines Ferromangans gewichtsanalytisch und nach den beiden Titriermethoden bestimmt.

Gewichtsanalytisch ergaben sich mit NH_4SH 74,71% Mn, mit Bromluft 74,80% Mn, nach der Chloratmethode 74,5% Mn u. nach der Permanganatmethode 74,60%.

Es zeigte sich, daſs sowohl die von WOLFF abgeänderte Permanganatmethode als die von UKENA abgeänderte Chloratmethode gute Resultate liefern, wenn die Titer der Fll. genau so festgestellt werden, wie die Titrierung selber ausgeführt wird, d. h. wenn eine Mn-Verb. von bekanntem Gehalte, am besten $KMnO_4$ mit ZnO, bez. mit Chlorat gefällt u. mit den betreffenden Lsgg. titriert wird. Beide Verfahren geben aber, wenn der Titer nach der Formel berechnet wird, zu niedrige Zahlen. Bei der ZnO-Methode entgeht 1% Mn der Oxydation; bei der Chloratmethode ist dies, abgesehen von kleinen, sich der Fällung entziehenden Mengen Mn, wahrscheinlich in der von FINKENER gefundenen Thatsache begründet, daſs MnO_2 gegen FeO u. Oxalsäure zu wenig O abgiebt. — Die Chlorat- und die $KMnO_4$-Methode werden von v. REIS, UKENA u. WOLFF als gleichwertige Normalmethoden zur Bestimmung von Mn erklärt. — Die Ausführung der von NIC. WOLFF modifizierten Permanganatmethode wird darauf bis ins kleinste Detail genau beschrieben. (St. **11**. 373—85. Laar b. Ruhrort. Hütte Phönix.) HEFELMANN.

H. N. Warren, *Eine rasche Methode zur Trennung des Kadmiums vom Kupfer.* Die Trennung erfolgt durch Kochen der alkalischen, Weinsäure enthaltenden Lsg.

der Nitrate von Cu, Cd und Zn mit Glykose; es soll dabei das gesamte Kupfer als Cu_2O ausfallen, so daſs das Filtrat mit Ferrocyankalium keine Färbung giebt. Kadmium u. Zink werden im angesäuerten Filtrat durch H_2S getrennt. Das Cu_2O wird filtriert, ausgewaschen, geglüht u. nach Behandlung mit konz. HNO_3 u. erneutem Glühen als CuO gewogen. (ChN. **63**. 193.) Bodländer.

C. H. Lauth. *Farbenreaktionen der aromatischen Amine.* (ChN. **63**. 204—5. — C. **91**. I. 241.) Bodländer.

G. Vulpius, *Zur Prüfung des Morphins.* Das neue Deutsche Arzneibuch verlangt, daſs die Lsg. von Morphin in H_2SO_4 farblos sei; dagegen macht der neueste Gehe'sche Handelsbericht die Bemerkung, daſs das fabrikmäſsig hergestellte Präparat beim Verreiben mit H_2SO_4 stets eine Rosafärbung liefere, deren Stärke durch die zur Probe benutzte Morphinmenge bedingt sei. Vf. wandte sich in dieser Angelegenheit an die Bezugsquelle von einem Morphinpräparat, bei dem ihm dieses Verhalten ebenfalls aufgefallen war, u. erhielt den Bescheid, daſs die mangelhafte Reinheit der H_2SO_4 an dem Auftreten der Färbung die Schuld trage. Vf. selbst hatte noch keine Sorte H_2SO_4 zur Hand, welche mit dem in Frage kommenden Morphinhydrochlorid eine Rosafärbung nicht gegeben hätte. (PCH. **32**. 231—32. 23/4.) Proskauer.

T. Eustace Hill, *Werner-Schmidt'sche Methode der Milchuntersuchung.* Verf. hat die Schmidt'sche Methode, in der von Stokes (**90**. I. 359) abgeänderten Form, mit der von Adams verglichen, wobei die Differenzen sich zwischen — 0,05 bis + 0,05 bewegten. Bei kondensierter Milch wichen die Resultate der beiden erwähnten Methoden mitunter ganz bedeutend voneinander ab. Man erhält bei frischer Milch sehr gute Resultate, wenn man das Gemisch von Milch und Säure kocht, u. zwar in den graduierten Röhren selbst. (Anl. **16**. 67—70. April. [4/3.*]. London, Generalvers. öff. Chem.) Proskauer.

M. Greshoff, *Notiz über Jodoformbestimmung.* Vf. hatte eine Methode der Jodoformbestimmung, beruhend auf der Umsetzung des CHJ_3 mit konz. $AgNO_3$-Lsg. zu AgJ, H_2O und CO vorgeschlagen (**89**. I. 55). Ritsert wirft diesem Verfahren vor, daſs wss. $AgNO_3$-Lsg., namentlich, wenn diese nicht angesäuert ist, äuſserst schwer auf Jodoform zersetzend einwirke, u. daſs beim Erhitzen Verluste an CHJ_3 zu befürchten seien; derselbe schlägt daher vor, Jodoform in A. oder A-Ae. zu l., mit HNO_3 anzusäuern u. mit alkohol. $AgNO_3$-Lsg. in der Wärme des Wasserbades zu titrieren. Vf. bemerkt dagegen, daſs bei Verwendung einer 25%igen $AgNO_3$-Lsg., auch ohne anzusäuern, eine stürmische CO-Entwickelung erfolge. Man könne aber stets eine Versuchsanordnung wählen, bei welcher Verluste an Jodoform nicht stattfänden. (PCH. **32**. 232—33. 23/4. [März.] Buitenzorg.) Proskauer.

P. Vieth, *Das Abmessen der Milch für quantitative Bestimmungen.* Um zu prüfen, ob man ohne wesentlichen Fehler die zu untersuchende Milchprobe abmessen kann, anstatt sie abzuwägen, hat der Vf. zahlreiche Proben von verschiedener Zus. u. wechselndem D. bei wechselnden Temperaturen in einer 5 ccm-Pipette abgemessen u. dann abgewogen. In den meisten Fällen war der durch das Messen verursachte Fehler zu klein, als daſs er das Resultat hätte wesentlich beeinflussen können; vereinzelt machten sich aber doch Fehler beim Messen bemerkbar, die nicht vernachlässigt werden durften. (Anl. **16**. 90—91.) Bodländer.

R. Wollny, *Schluſsbericht über die Butteruntersuchungsfrage.* Vf. verhehlt sich nicht, daſs die Resultate der auf seine Anregung hin an verschiedenen Orten angestellten Butterunterss., teils wegen ungenügender Beteiligung, teils des zu groſsen Umfanges der Aufgabe, den Erwartungen im allgemeinen nicht entsprochen haben, so daſs von einer Feststellung der Grundzahlen ganz abgesehen werden muſste. Sowohl Vf., wie auch Schrodt, Besana, Vieth u. a. haben bis zu 20 herabgehende

REICHERT-MEISSL'sche Zahlen gefunden, so dafs die ursprünglich aufgestellte unterste Grenze von 26 aufgegeben werden mufste. Mit Genugthuung weist Vf. darauf hin, dafs die von ihm angegebene Modifikation der REICHERT-MEISSL'schen Methode ziemlich allgemein, in verschiedenen Ländern obligatorisch eingeführt worden ist, u. dafs die chemische Kontrolle des Butterhandels eine bedeutende Verminderung der gefälschten Prodd. herbeigeführt hat. — Vf. hat sich neuerdings dem Studium des Brechungsvermögens des fl. Butterfettes u. dessen Verfälschungsmitteln zugewandt u. der ursprünglich von AL. MÜLLER u. SKALWEIT angegebenen Methode eine praktische Form gegeben. Mit einem grofsen ABBÉ'schen Refraktometer von C. ZEISS ermittelte Vf. bei 22° folgende Brechungsexponenten:

Naturbutter	1,4607—1,4621	Sesamöl	1,4717—1,4721
Kunstbutter	1,4661—1,4698	Cottonöl	1,4715—1,4716
Margarine	1,4649—1,4650	Olivenöl	1,4689—1,4700
Erdnufsöl	1,4700—1,4701	Rüböl	1,4731—1,4735

Naturbutter zeigt somit die niedrigsten Werte, u. die Methode gestattet, in einer Minute eine Prüfung wenigstens auf Verdächtigkeit anzustellen. Um bei 22° beobachten zu können, mufs man das flüssige Fett vor dem Erstarren prüfen, also sehr schnell arbeiten. Als Mittel ergab sich nach vier Jahre langen Beobachtungen bei 25° für:

Naturbutter	1,4590—1,4620
Margarine	1,4650—1,4700
Mischbutter	1,4620—1,4690

Alle Proben mit einem höheren Brechungsexponenten, wie 1,4610, sind als verdächtig näher zu unters. (vgl. THÖRNER, **89**. I. 205. Der Ref.)

Den ABBÉ'schen Refraktometer hat Vf. mit einer Vorrichtung versehen, welche gestattet, bei einer über dem F. der Butter liegenden Temperatur zu arbeiten und dieselbe für gröfsere Reihen von Unterss. konstant zu erhalten. — Man bringt ein Tröpfchen des Fettes zwischen die Glasprismen, welche bei dem Apparat Vfs. mit einem doppelwandigen Mantel umgeben sind, welch' letzterer von einem langsam zirkulierenden, konstant temperierten Wasserstrome durchflossen wird. Man wartet 1 Minute u. liest dann ab. Man stellt die Probe dar, indem man eine Messerspitze voll frischer Butter in einem kleinen Löffel schm., die geschm. Butter auf ein ganz kleines, mit Pinzette festgehaltenes Filterchen giefst u. den ersten durchdringenden Tropfen filtrierten Fettes auf das Instrument bringt. (Den App. liefert A. ZWICKERT, Kiel.) Bei C. ZEISS in Jena soll demnächst, wie ABBÉ Vf. mitgeteilt hat, ein speziell für Butterunterss. bestimmtes Instrument einfachster Konstruktion hergestellt werden. (Korresp. d. Milchwirtsch. Ver. 1891. Nr. 39.; Sep. v. Vf.) HEFELMANN.

Alfred W. Stokes, *Fettextraktion aus Milchrückständen.* Nach der WERNER SCHMID'schen Methode (**88**. 1140) in der vom Vf. beschriebenen Form (**89**. I. 396 u. **90**. I. 359), kann man den Gehalt an Milchfett auch in dem bei Bestimmung der Trockensubstanz erhaltenen Rückstand ermitteln, wenn von der Milchprobe selbst nichts mehr vorhanden ist. Man erwärmt dann den ausgewogenen Rückstand mit HCl kurze Zeit auf dem Wasserbad, wäscht mit h. W. in den vom Vf. beschriebenen Mafscylinder, spült mit Ä. nach, schüttelt, kühlt, pipettiert einen aliquoten Teil der äth. Schicht ab, verdampft denselben in einer tarierten Schale u. wägt. Für die an der Grenze zwischen äth. und w. Schicht befindlichen Flocken braucht man nie ein ein gröfseres Volum als 0,5 ccm in Abzug zu bringen. (Anl. **16**. 92—93.) BODL.

J. Knowles und **J. Arthur Wilson**, *Ein Vergleich der Methoden zur Bestimmung des Milchzuckers.* Der Milchzucker in der Milch wurde nach der FEHLING'schen gravimetrischen Methode (A) durch Reduktion von FEHLING'scher Lsg. und

Wägung des ausgeschiedenen Kupfers als CuO bestimmt, wobei das Caseïn durch schwaches Ansäuern mit Essigsäure u. Erhitzen vorher gefällt wurde. Ferner wurde der Milchzucker in caseïnhaltiger (B) und davon befreiter (C) Milch nach der PAVY-FEHLING'schen titrimetrischen Methode bestimmt, wobei sich der Gehalt aus der zur Reduktion einer abgemessenen Menge FEHLING'scher Lsg. erforderten Menge Milch ergab. Die dritte geprüfte Methode war die polarimetrische, für welche die Milch in einigen Fällen durch Zusatz von Bleiessig, (D) in anderen durch Bleiessig u. Mercurinitrat (E) von Eiweiſs befreit wurde. Die Anwendung der einzelnen Methoden ergab folgende Zahlen:

	A	B	C	D	E
1	—	4,45	4,49	4,78	4,69
2	4,63	4,71	4,78	5,03	4,92
3	4,76	4,82	—	5,17	5,10

(ChN. **63**. 191—92.) BODLÄNDER.

Neumann Wender, *Über den polarimetrischen Nachweis von Traubenzucker im normalen Harne.* Wenn auch von einer Anzahl Forscher, wie BRÜCKE, ABELES, JONES, PAVY, MORITZ, WEDENSKY, QUINQUAUD, MOLISCH, UDRANSKY, LUTHER u. a., der Nachweis von Kohlehydraten im normalen Harne erbracht worden ist, so bleibt doch die Frage noch offen, ob die nachgewiesenen Kohlehydrate in jedem Falle mit Traubenzucker identisch waren, u. ob überhaupt jeder normale Harn Traubenzucker in nachweisbarer Menge enthalte. Gegen das Vorkommen von Zucker im normalen Harne haben sich bekanntlich v. BABO, SEEGEN, KÜLZ, MOSCATELLI, SCHOTTEN u. a. bestimmt ausgesprochen. Nach LUTHER ist Traubenzucker ein normaler Bestandteil des Harnes, u. seine Menge beträgt bei Erwachsenen etwas unter 0,1 °/₀ u. ist abhängig von der Qualität u. Quantität der Nahrung; die Menge des tierischen Gummis beträgt bei Erwachsenen im Mittel 0,102 °/₀. — Mit Hilfe eines sehr empfindlichen Polarisationsapparates, welcher noch die Ablesung von 0,001° ermöglichte, hat Vf. nun vers., den Zuckergehalt im normalen Harne direkt nachzuweisen, u. zwar unter Berücksichtigung der jeweiligen Temperatur und jedesmaliger Bestimmung des Nullpunktes. Es wurde bei normalem Harne niemals eine Rechtsdrehung beobachtet, welche die Grenze der zulässigen Beobachtungsfehler überschritt. Weitere Versuche über den etwaigen störenden Einfluſs der Entfärbungsmittel, Tierkohle u. Bleiacetat, ergaben, daſs auch aus sehr verd. Traubenzuckerlsgg. durch diese Körper Traubenzucker nicht zurückgehalten wird, oder höchstens in Mengen, die sich der Beobachtung entziehen. Ein Einfluſs der inaktiven Harnbestandteile auf die Drehung des Traubenzuckers machte sich nur bei diabetischen Harnen geltend; bei sehr verd. Zuckerlsgg. bewirkt weder der Harnstoff, noch die Gesamtheit der normalen Harnbestandteile irgend einen Einfluſs auf die Rotation. Endlich hat Vf. auch den Einfluſs linksdrehender Substanzen berücksichtigt. Während nach HAAS jeder zuckerfreie und eiweiſsfreie Harn eine 0,095—0,317 °/₀ der Rechtsdrehung des Traubenzuckers entsprechende Linksdrehung zeigen soll, beobachtete Vf., bei $\lambda = 2$, $\alpha_D = -0{,}0235°$; als Ursache der Linksdrehung ist Vf. geneigt, das tierische Gummi anzusehen. Ein normaler Harn mit $\alpha_D = \pm 0{,}0055°$ zeigte nach der Behandlung mit Hefe nach 1 Tage $\alpha_D = \pm 0{,}0041°$, d. h. es wurde keine Änderung der Drehung erzielt. — So lange die Ursache noch nicht aufgeklärt ist, warum der Zucker im normalen Harne nicht auf polarimetrischem Wege direkt nachgewiesen werden kann, vermag Vf. das Vorkommen von Zucker im normalen Harne als einwandsfrei bewiesen nicht anzusehen. (PP. **24**. 297—303. Czernowitz. Chem. Lab. d. Univ.) HEFELMANN.

W. Haubensak, *Über Bestimmung der Gesamtalkaloide der Chinarinden.* Nach der Ph. G. III werden die Alkaloide dem Rindenpulver durch ein Gemisch von Ä., A. und NH_3 entzogen, die Hälfte des Auszuges nach Zusatz von angesäuertem W.

verdampft u. aus der wss. sauren Lsg. mit NaOH die Alkaloide gefällt. Nach dem Vf. fallen mit den Alkaloiden auch Wachs und Harz aus, und das Auswaschen, bis Phenolphtaleïn nicht mehr gerötet wird, benötigt so viel W., daſs der Verlust bis zu $^1/_4$ des Gesamtalkaloidgehaltes steigen kann. Einen weiteren Verlust erleidet man durch das Abdestillieren des Ä. nach Zusatz von säurehaltigem W., da das sich ausscheidende Harz, Wachs etc. viel Alkaloid zurückhält. Man vermeidet diese Fehlerquelle durch direktes Ausschütteln des Ätherextraktes mit angesäuertem W.; die Alkaloide gehen sehr leicht u. vollständig in die Säurelsg. über, während Farbstoffe, Harze, Wachs und Chlorophyll in der Ätherschicht zurückbleiben. Die Verss. Vfs. führten zu folgender *Vorschrift:*

20 g Rindenpulver, Sieb Nr. 6, bringe man in einen 500 ccm Kolben, setze 10 ccm 10%-ig. NH_3 u. 20 ccm 94%-ig. A. zu, schüttele tüchtig durch u. füge 170 ccm Ä. zu, lasse unter bisweiligem Umschütteln 2—3 Stunden stehen, gieſse sodann 100 ccm klar ab u. bringe in einen Kolben oder besser in einen Scheidetrichter, der 50 ccm W. und 2 ccm H_2SO_4 (D. 1,117) oder soviel davon enthält, daſs die wss. Lsg. nach dem Ausschütteln des Ätherauszuges schwach sauer reagiert. Man lasse die saure, weingelb gefärbte wss. Alkaloidlsg. von der überstehenden Ätherschicht abflieſsen, erwärme, um den aufgenommenen Ä. zu verjagen, u. bringe sie in den Scheidetrichter zurück. Setze 30 ccm Chlf. zu, scheide mit einigen Tropfen NaOH aus u. schüttele sofort einige Minuten tüchtig durch. Das klare Chlf. läſst man in ein tariertes Kölbchen abflieſsen; das Lösungsmittel wird durch Dest. oder Verdunsten entfernt und der Rückstand auf dem Wasserbade oder bei 100° 1 Stde. oder bis zur Gew.-Konstanz getrocknet. — Ein Tropfen der alkal. Fl. gebe nach dem schwachen Ansäuern mit Jodjodkalium oder MEYER'schem Reagens keinen Nd., sonst schüttele man nochmals mit 20 ccm Chloroform aus. Der Rückstand wird oft erst beim Trocknen krystallinisch, ist mehr oder weniger gelblich gefärbt, aber klar u. vollständig l. in angesäuertem W. — Hauptbedingung ist, Chinarindenpulver in der angegebenen Feinheit zu verwenden. Die Bestimmung dauert 4—5 Stdn. Die Resultate sollen befriedigende sein. (SchwW. **29.** 147—51. Zürich. Pharmaz. Lab.) HEFELMANN.

M. Kühn, *Zur Fettbestimmung der Milch.* Zur Fettbestimmung in geronnener Milch empfehlen sich die behufs Abwägens der mit Alkali verflüssigten Milch von DIETRICH (**89.** II. 517) in Vorschlag gebrachten Wägeröhrchen. Vor dem Ausgieſsen der Milch auf das Gipspulver (**89.** II. 303) schüttelt man gelinde durch; nach dem Aufgieſsen soll man die Milch mittels Glasspatels auf das innigste mit dem Aufsaugungsmateriale vermischen, um die Neutralisierung möglichst vollständig zu machen.

Vf. beschreibt ferner noch eine Haltevorrichtung für die Papierstreifen zur ADAMS'schen Methode. Aus feinem Messingdraht werden zwei Ringe von ca. 25 bis 26 mm Durchmesser angefertigt, von denen der obere mit zwei Ösen versehen u. an einen ⊔förmigen Draht gelötet ist. In dieses Gestelle wird die Spirale gesteckt, dasselbe in einem abgesprengten ERLENMEYER'schen Kolben aufgehangen u. darüber ein Bechergläschen gestülpt. Auf den gewogenen Papierstreifen im Drahtgestelle wird die Milch pipettiert u. gewogen. Verwendet man die vorzüglichen Streifen von SCHLEICHER u. SCHÜLL, so kann man die Drahtringe mit Füſschen versehen und die Spirale in einem abgesprengten u. mit Platte versehenen Becherglase horizontal aufstellen u. wägen. (MZ. **20.** 369—70. 22/4. Proskau. Milchw. Inst.) PROSKAUER.

H. Bunte, *Zur Wertbestimmung der Kohle.* (Forts. v. **91.** I. 474) Vf. beschreibt die Ausführung der kalorimetrischen Unterss. der Brennstoffe, bei welcher die Apparate von F. FISCHER und das von W. ALEXEJEW modifizierte BERTHELOT'sche Verbrennungskalorimeter benutzt wurden. Zum Vers. wurde genau 1 g der lufttrockenen fein gepulverten Probe verwendet, während F. FISCHER bei 110° im N-Strome getrocknete Kohle verwendet. Die Verbrennungsprodukte wurden gewogen. Das ver-

flüchtigte W. wurde durch 2 $CaCl_2$-Röhren gebunden, das verdichtete mittels eines trockenen Luftstromes aus dem auf ca. 60° erwärmten FISCHER'schen Apparat ausgetrieben u. ebenfalls zur Wägung gebracht. Zur Bindung der CO_2 dienten zuerst drei GEISSLER'sche Kugelapparate und drei Natronkalk-$CaCl_2$-Röhren, später wurde statt derselben ein WINKLER'scher Schlangenapparat und ein großes Natronkalk-$CaCl_2$-Rohr verwendet, welche zusammen auf 0,005 bis 0,01 genau gewogen wurden; der Wägungsfehler entspricht 0,26% C. Die von CO_2 befreiten Verbrennungsgase wurden in ein an den Kalorimeterraum stoßendes Zimmer geleitet, woselbst durch glühendes CuO die vorhandenen Spuren von H und CO verbrannt wurde; das gebildete W. wurde durch ein $CaCl_2$-Rohr gebunden, die CO_2 durch zwei Natronkalkröhren. CO_2 wurde stets, W. in der Regel nicht gefunden; erstere betrug meist 0,01—0,03 g. — Cannel- oder Bogheadkohle konnten in FISCHER's Apparat wegen zu starker Rußbildung nicht verbrannt werden, Saarkohle nur bei Anwendung flacher Schichten, weiter Tiegel, und unter Höherschieben des den O zuführenden Pt-Rohres auf Kosten einer verlängerten Verbrennung und Mehrverbrauchs an O. — Den im Tiegel verbleibenden Koksrückstand, bei Braunkohlen fast Null, in der Regel 10 mg brachte Vf. als nicht ganz reinen C mit 8 cal pro mg in Rechnung, während FISCHER Elementaranalyse verlangt. — Mit dem ALEXEJEW'schen Apparat wurde genau so gearbeitet wie mit dem FISCHER'schen: Zündung mit Holzkohlensplitter nach Lüftung des Stopfens, Wägung der Verbrennungprodukte, Verbrennung der Abgabe etc. Vf. erhielt nie völlig ausgebrannte Asche und brachte den Gew.-Verlust durch Einäschern über einem BUNSEN-Brenner als Koke in Rechnung. Das verdichte W. wurde durch Zurückwägung der äußerlich sorgfältig getrockneten Glaskammer bestimmt. In die Pt-Netzhülse wurden die vorher fein gepulverten Brennstoffe in Pastillen geformt, oder bei Bogheadkohle in grobem, fast staubfreiem Pulver eingeführt. — Zu den Elementaranalysen wurden Durchschnittsproben aus mehrereng kg verwendet, die durch Zerteilen, Mahlen, abermaliges Teilen und Pulvern erhalten wurden. Die Kohle wurde vor dem Mahlen durch mehrtägiges Liegen im Zimmer in lufttrocknen Zustand gebracht und 50 g davon im Stöpselglase aufbewahrt. Hieraus wurden die Proben zu den kalorimetrischen Verbrennungen, sowie zur Analyse entnommen. Letztere geschah im offenen Rohre mittels O; vorgelegt wurden 60 cm hellglühendes CuO u. schwachglühendes $PbCrO_4$ (10 cm). Asche wurde durch Veraschen in flachen Pt-Kästchen in 1 g, W. ebenso durch zweistündiges Trocknen im Wägeglase bei 100—110° bestimmt, S endlich nach ESCHKA's Methode. (Gas. **34**. 108—14.) HEFELMANN.

Crouzel, *Prüfung des Senfmehles durch Bestimmung des ätherischen Senföles.* Man zieht das Senfmehl mit Ä. aus u. läßt das äth. Extrakt verdunsten; das Mehl übergießt man mit W. in genügender Menge u. überläßt es in verschlossenem Gefäße 1 Tag lang der Ruhe, damit die Bildung des Senföles vor sich gehen kann. Letzteres isoliert man entweder durch Dest. oder durch Ä. 100 g Senfmehl enthalten gewöhnlich 30 cg Senföl. (RFa. **4**. 136.) HEFELMANN.

J. N. Zeitler, *Mitteilungen aus dem städt. Untersuchungsamt Cannstadt.* Die Unterss. beziehen sich auf die *Abwässer aus zwei Federnfabriken.* Die Federn werden in einen Bottich 12 Stunden in W. geweicht, hierauf in den Waschcylinder mit Rührwerk, welchem beständig W. zufließt, gebracht u. 3/4 Stdn. gewaschen, bis das Wasser klar abfließt. Danach werden die Federn zentrifugiert, in einem Trockencylinder getrocknet und dann durch künstlichen Luftzug derart gereinigt, daß der künstliche Wind die leichten Federn mitnimmt, und der sie bis dahin begleitende Schmutz zurückbleibt. Durch Trocknen bei ca. 140° werden die Federn desinfiziert. — Die Abwässer zeigten einen an Vogeldünger erinnernden Geruch, welcher, ebenso wie die ursprünglich stark braungelbe Farbe mit der Dauer der Waschzeit abnimmt.

Mit dem Abwasser nahezu gefüllte Flaschen zeigten schon am zweiten Tage Entw. von H_2S oder NH_3 u. einen höchst widerlichen Geruch. — Das Abwasser der einen Federnfabrik flofs direkt in den Neckar ab, dessen W. eine Zunahme an festen Stoffen oder überhaupt eine wesentliche Änderung in der Zus. oberhalb u. unterhalb des Zuflusses nicht erkennen liefs. Das Abwasser der anderen Federnfabrik gelangte nicht direkt in den Neckar, sondern mufste vorher eine Naturfilteranlage passieren, welche aus verschiedenen Schichten Geröll u. Sand bestand. Auch hier trat durch das Abwasser eine Verunreinigung des Neckarwassers nicht ein, weder durch gel., noch durch suspendierte Stoffe, und es ergab sich, dafs die Reinigungsanlage ihren Zweck genügend erfüllte. (ZAng. 1891. 216—20. Cannstadt. Städt. Unters.-Amt.)
HEFELMANN.

E. Mohler, *Analyse der Branntweine.* (An. [6.] **23.** 121—44. — C. **91.** I. 557.)
ARENDT.

J. F. Toches, *Reaktion zum Nachweise von Sesamöl in Olivenöl.* Sobald man den Essigsäureextrakt vom Sesamöle mit HCl u. Pyrogallussäure kocht, so entsteht eine Blaufärbung; dieselbe Rk. tritt bei Wiederholung des Vers. mit dem Öle selbst ein. Andere Öle geben die Blaufärbung nicht. Olivenöl liefert eine schwache Gelbfärbung, Mandelöl, Arachisöl bleiben farblos, Baumwollsamenöl wird sehr schwach rosa. 20% Sesamöl Olivenöle zugemischt, machen sich durch Purpurfärbung bemerkbar, u. selbst 5% sind noch nachweisbar. Man bereitet sich eine Lsg. von 1 g Pyrogallol in 14 g HCl, setzt hierzu das gleiche Volum des zu untersuchenden Öles, schüttelt tüchtig u. läfst 5 Min. stehen. Hierauf hebt man die obere Schicht mit einer Pipette ab u. kocht die HCl-Lsg. 5 Min. lang. Die Färbung erscheint nicht bald, aber nach einigen Minuten. Im durchscheinenden Lichte ist die Farbe zunächst weinrot u. purpurn, im reflektierten blau; nach einiger Zeit setzt sich ein leichtes, blaues Präzipitat ab. (PTr. 1891. Jan.; JPCh. [5.] **23.** 420—21. 15/4.)
PROSKAUER.

Ed. Donath u. **G. Hattensaur**, *Notiz zur Aschenbestimmung in Zuckerindustrieprodukten.* Versuche, derartige Produkte unter Zusatz von porösen Körpern, wie Bimsstein, Al_2O_3, MgO und CaO, zu veraschen, lieferten keine genauen Resultate, ebensowenig die Verbrennung durch reinen O, welche STAMMER bereits verworfen hatte. Auch die direkte Veraschung unter Anwendung von Vaseline u. Paraffin bot keine Vorteile. — Befriedigende, wenn schon nicht durchaus zuverlässige Resultate lieferte dagegen die Verbrennung der vorher verkohlten M. zunächst bei niedriger Temperatur in einem Gemische gleicher Vol.-Tle. Luft u. O und darauf in reinem O. Als Apparat diente ein ROSE'scher Pt-Tiegel mit Siebeinsatz (zur besseren Verteilung der oxydierenden Gase). — Für die Sulfat-Aschenbestimmung, welche durch obige Methode noch nicht überholt ist, schlagen Vff. eine neue Form einer Schale und eines Tiegels vor. Die *Verbrennungsschale* ist eine sehr niedrige Schale mit kleinem, flach rundem Boden; die Wände verlaufen ganz allmählich nach dem oberen Rand der Schale, so dafs sie mit dem Durchmesser desselben einen sehr spitzen Winkel bilden. Der *Verbrennungstiegel* zeigt im Durchschnitt eine vertikale und eine längere schräge Seitenwand. Bei der anfänglichen Verkohlung nach dem H_2SO_4-Zusatz wird der Tiegel in vertikaler Stellung benutzt, bei der Verbrennung jedoch wird die längere schräge Wand horizontal gelegt. (ChZ. **15.** 520—21. Brünn. Techn.-chem. Lab. d. techn. Hochsch.)
HEFELMANN.

H. Elion, *Die Nachweisung von Antiseptica im Biere.* Ein der künstlichen Konservierung verdächtiges Bier hielt sich vier Monate lang bei Zimmertemperatur völlig klar u. liefs im Bodensatz aufser Sarcina u. einigen Bacillen nur höchst selten eine Hefezelle erkennen. In sterilisierte PASTEUR'sche Kölbchen übergeführt u. mit einer Spur Reinkultur von Saccharomyces cerevisiae geimpft, zeigte sich beim Stehen

bei 25° keine Hefeentwickelung. Auch Zusatz sterilisierter Maltose- u. Hefenährlsg. bewirkte keine Hefeentwickelung. Nach mehrmaligem Ausschütteln mit dem gleichen Mol. Ä. lieferte das Bier bei gleicher Behandlung eine sehr üppige Hefeentwickelung. Durch Ä. war dem Bier ein Antisepticum — nicht Salicylsäure — entzogen worden, über dessen Natur Vf. absichtlich jede Angabe vermeidet, um dadurch dessen Anwendung nicht zu verallgemeinern. Das Bierextrakt enthielt 9,78% wirkliche Maltose, das Bier 0,44%; das Bier hätte auf Grund seiner Zus. gerade wenig haltbar sein müssen. — Das an obigem Beispiel erläuterte Verf. möchte Vf. als generelles für den Nachweis von Antisepticis in Vorschlag bringen. (ZAng. 1891. 241—43. Rotterdam. Lab. d. HEINEKEN-Brauerei-Ges.) HEFELMANN.

W. Herzberg, *Über die Schätzung des Holzschliffs in Papier.* Bisher fehlt es noch an einem Verf., den Holzschliff eines Papiers in wägbarer Form abzuscheiden. Die zur Bestimmung der Holzschliffmenge eines Papiers vorgeschlagenen Methoden sind entweder kolorimetrische oder analytische. — Vf. beschreibt und kritisiert zunächst die bisher mitgeteilten Verfahren von GÄDICKE (Sitz.-Ber. 1, polyt. Ges. Berlin 1882), L. GOTTSTEIN (Pap. 1885. 432), WURSTER (Pap. 1887. Nr. 14 u. ff.), TECLU (Jahresber. d. Wien. Handelsakad. 1890. 15), A. MÜLLER (Die qual. u. quant. Best. d. Holzschliffs im Papier. Berlin. Springer), GODEFFROY u. COULON (89. II. 218) u. BENEDIKT u. BAMBERGER (91. I. 557). Die Verff. von GÄDICKE u. GOTTSTEIN werden günstig beurteilt, diejenigen von TECLU u. MÜLLER dagegen als nicht verwendbar bezeichnet; das Verfahren von WURSTER bietet nach dem Vf. oft große Schwierigkeiten. Als das zur Zeit genaueste erklärt Vf. das Verfahren von GODEFFROY-COULON. An dem neuesten Verfahren, dem von BENEDIKT und BAMBERGER, bemängelt Vf. die große Umständlichkeit, da der Bestimmung der Methylzahl stets eine qualitative Aschenanalyse u. eine unter Umständen sehr subtile mikr. Prüfung, z. B. ob Tannen- oder Fichtenholzschliff vorliegt, vorauszugehen hat; sehr störend wirke auch die Einschränkung der Methode auf die von $CaSO_4$ und $BaSO_4$ freien Papiere.

Zur annähernden Bestimmung des Holzschliffes im Papier bedient sich Vf. eines kolorimetrischen Verfahrens, wie GÄDICKE und WURSTER, jedoch mit dem Unterschiede, daß zum Vergleich nicht ein künstlicher Farbton, sondern die Färbung, welche irgend ein Holzschliffreagens mit Holzschliff direkt erzeugt, direkt benutzt wird. — Erforderlich sind an Geräten: 1. Eine Glasplatte von 10 × 20 ccm Fläche; 2. eine Pinzette; 3. ein beliebiges Reagens auf Holzschliff (Anilinsulfat, Phloroglucin etc.); 4. eine Reihe von Papieren von bekanntem Holzschliffgehalt, wenn möglich innerhalb der Grenzen 1—10% um je 1%, innerhalb 10—30% um je 5%, und von da ab um je 10% steigend; vorteilhaft hat man diese Papiermuster in verschiedenen Dicken zur Hand. — *Ausführung.* Man vergleicht zunächst das qm-Gew. des Papiers mit dem der Vergleichsprobe und gleicht einen etwaigen Unterschied durch Aufeinanderlegen mehrerer Blätter der dünneren Sorte aus. Darauf macht man eine kleine Vorprobe mit Phloroglucin auf viel oder wenig Holzschliff. Nun schneidet man von den ausgewählten Vergleichsproben 3 qcm große Stücke ab, eben ein solches von dem zu untersuchenden Papier u. bringt sämtliche Proben in eine Schale mit einer Phloroglucinlsg. beliebiger Konz., wobei man ein Zusammenkleben der einzelnen Blätter vermeidet. Nach 2—3, bei verd. Lsgg. nach 5 Minuten nimmt man zunächst die Proben von bekanntem Gehalt heraus, läßt die Lsg. abtropfen u. legt sie mit wachsendem oder abnehmendem Gehalt an Holzschliff der Reihe nach nebeneinander, darunter die zu untersuchende Probe. Man vergleicht bei auffallendem und durchfallendem Licht. Wertvoll soll dieses Verfahren besonders bei Papieren mit weniger als 10% Holzschliff sein. Bis 5% Holzschliffgehalt beträgt der größte Fehler 1%, u. von 5—10% etwa 2%. Ganz geringe Färbungen sind ohne Einfluß auf die Probe, stärkere versuche man mit verd. Säuren, Alkalien, A. etc. zu entziehen. — Ein ge-

ringer Holzschliffgehalt ist als Verunreinigung zuzulassen. — *Vergleichsproben* sind zur Zeit noch schwierig aus der Technik zu beschaffen. Man stellt sich dieselben daher zweckmäſsig aus reiner Holzcellulose u. Holzschliff selbst dar. Man benötigt dazu 1. einen Kasten zum Schöpfen; 2. ein kleines Schöpfsieb mit abnehmbarem Rahmen u. 3. eine Anzahl kleiner Filze. Von reinem Cellulose- u. Holzschliffpapier von bekanntem W.-Gehalt werden gewogene Mengen zerrissen u. mit W. u. etwas verd. NaOH-Lsg. längere Zeit stark gekocht. Den abfiltrierten, ausgewaschenen Brei bringt man in eine Flasche mit Tariergranaten u. schüttelt kräftig durch, bis keine Klumpen mehr zu sehen sind, darauf in den Schöpfkasten und verd. stark mit W. Daraus schöpft man mit dem Schöpfsieb, drückt nach Abnahme des Holzrandes das Blatt auf einen nassen Filz u. von hier auf Filtrierpapier, auf welchem man es trocknet. — Den zu diesem Zwecke von DROPISCH hergestellten „Stoffprüfer" (Pap. 1891, 78) will Vf. eingehend prüfen. — Die nach obigem Verfahren dargestellten Stoffmischungen lassen sich sehr gut zur mikr. Prüfung und Schätzung des Holzschliffgehaltes verwenden, nachdem man erst eine Vorprüfung mit salzsaurer alkoh. Phloroglucinlsg. vorgenommen hat. (MTBerl. **9.** 44—49.) HEFELMANN.

Holde, *Zur Prüfung von Mineralölen und fetten Ölen auf Harzöle.* Den Nachweis der Harzöle hat Vf. bekanntlich auf deren Rk. mit H_2SO_4 von D. 1,624 und deren hohes Brechungsvermögen gegründet (**90**. I. 882). In nachstehender Tabelle sind die wichtigsten in Betracht kommenden Eigenschaften der Harzöle, Mineralöle u. fetten Öle gegenübergestellt:

Art der Öle	Äuſsere Erscheinungen	D. b. 15,6°	Brechungskoeffizient b. 18°	Löslichkeit in abs. A. 1 Vol. Öl auf 2 Vol. A.	Verhalten gegen H_2SO_4 u. D. 1,624 Farbe der Säure	Verhalten gegen Essigsäureanhydrid u. H_2SO_4 v. D. 1,530
Harzöle	gelb bis braun, Harzgeruch u. Harzgeschmack	0,97—0,98	1,535—1,549	50—73 Vol.-% Öl gel.	tiefrot	violett- bis blutrot
Mineralöle	gelb fluoreszierend bis schwarz, Geruch schwach	0,89—0,92	1,500—1,507	2—15 Vol.-% Öl gel.	gelb bis braun	nicht charakteristisch, schmutziggrün bis braunrot
Rüböle und Baumöle	gelb bis grün, bekannter, charakterist. Geruch	0,913—0,917	Rüböle 1,4725—1,4740 Baumöle 1,4689—1,4696	—	gelb	nicht charakteristisch, schmutziggrau bis braun

In Fällen geringer Abweichungen von vorstehenden Eigenschaften schüttelt man das fragliche Öl bei Zimmerwärme mit A. aus, dest. den A. ab u. prüft das rückständige Öl auf Brechungsvermögen, Verhalten gegen H_2SO_4 von D. 1,624 u. eventuell noch einige Tropfen nach MORAWSKY mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 von D. 1,530. Harzöle machen sich fernerhin durch ihren hohen Säuregehalt, von Harzsäuren herrührend, bemerkbar. Bei Verwendung sehr zähflüssiger Harzöle tritt die Rk. mit H_2SO_4 von D. 1,624 mit dem ursprünglichen Mineralöle schneller ein, als mit dem Rückstand des A.-Auszuges, weil letzterer sich weniger innig mit der H_2SO_4 mischt. (MTBerl. **9.** 51—52.) HEFELMANN.

Charles A. Catlin, *Technische Wertbestimmung von Ersatzmitteln für Cremor tartari.* Um den Wert eines Backpulvers, namentlich eines solchen, das aus Säurepulver — sauren Phosphaten — einerseits, Natriumdicarbonat andererseits besteht, für Backzwecke zu ermitteln, genügt es nicht, festzustellen, wieviel CO_2 das Säurepulver aus der äquivalenten Menge Bicarbonat überhaupt zu entwickeln im stande ist, sondern man muſs ermitteln, wieviel CO_2 unter den Bedingungen, wie sie beim Backen innegehalten werden, freigemacht wird. Der Verf. hat an der Hand einer erfahrenen Köchin festgestellt, daſs beim Herstellen von Semmeln (biscuit) auf 1 g Backpulver 23 ccm W. oder Milch angewandt werden, u. daſs beim Backen die Temperatur im Innern des Teiges innerhalb 13 Minuten von gewöhnlicher Temperatur bis auf 100° steigt; auf dieser Temperatur darf der Teig höchstens eine Minute lang erhalten werden, weil das Backwerk sonst verbrennt Auf Grund dieser Erfahrungen stellt der Vf. den Wert eines Backpulvers dadurch fest, daſs er erst acidimetrisch feststellt, welche Sättigungskapazität das Säurepulver besitzt, oder wieviel CO_2 das Pulver überhaupt bei langem Kochen entwickelt. In einem zweiten Versuche wird 1 g Säurepulver mit der äquivalenten Menge Bicarbonat vermischt u. mit 20 ccm W. bis zum Kochen erhitzt; man läſst nur eine Minute kochen, verdrängt dann die CO_2 aus dem Kochkolben, verbindet diesen mit einem gewogenen CO_2-Absorptionsgefäſs, fügt verd. H_2SO_4 im Überschuſs zu und kocht, um den Rest der CO_2 auszutreiben. Die Differenz zwischen der berechneten u. der im letzten Vers. gefundenen CO_2-Menge giebt CO_2 an, die das Pulver während des Backprozesses entwickelt. (JACh. **4**. Tl. 4; ChN. **63**. 203—4.) BODLÄNDER.

John Muter, *Der Nachweis von Butterverfälschung durch Kokosnuſsöl.* Nachdem es gelungen ist, dem Kokosnuſsöl den Geschmack u. Geruch zu nehmen, wird dasselbe in weitem Umfange zur Verfälschung von Butter gebraucht, weil es eine ziemlich groſse Menge flüchtiger Fettsäuren enthält, so daſs 5% des Öles zu Butter gesetzt die Zahl der zur Neutralisation der flüchtigen Fettsäuren verbrauchten ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlsg. nur um 0,5 ccm herabdrückt. Eine Butter mit der REICHERT'schen Zahl 14 verträgt also einen Zusatz von 20% Kokosnuſsöl, ohne daſs der Titer unter die Grenze von 12 ccm herabgesetzt wird. — Andererseits vermag auch das Oleorefraktometer den sicheren Nachweis der Ggw. von Kokosnuſsöl nicht zu führen, wenn die Butter auſser diesen auch noch Margarine enthält. Die hohe, durch Kokosnuſsöl hervorgerufene Ablenkung wird durch Margarine wieder herabgedrückt. Nur eine kombinierte Anwendung von Oleorefraktometer u. REICHERT'scher Methode vermag einen Aufschluſs über die Echtheit einer Butter zu geben. Eine Butter, deren Titer 14,5 ccm betrug, u. die im Refraktometer die Zahl —34 lieferte, konnte mit 25% Kokosnuſsöl vermischt werden, ohne daſs durch die REICHERT'sche Probe die Verfälschung entdeckt worden wäre, da der Titer 12,0 ccm betrug; die Refraktion war aber —39, u. das hätte die Ggw. von Kokosnuſsöl erkennen lassen. Andererseits zeigte dieselbe Butter, mit 25% Margarine u. 25% Kokosnuſsöl vermischt, die normale Refraktion —33, besaſs aber den Titer 8,8, so daſs durch letzteren die Verfälschung erkannt worden wäre. Bei reiner Butter sinkt die Refraktion gleichzeitig mit der REICHERT'schen Zahl, wie folgende Tabelle ergiebt:

Refraktion	—36	—35	—34	—33	—32	—31	—30	—29
REICHERT'sche Zahl	16	15,25	14,50	13,75	13,00	12,25	11,50	10,75

(Anl. **16**. 88—90.) BODLÄNDER.

Technische Chemie.

A. Rossel, *Reinigung des Wassers für den Dampfkesselbetrieb mittels Soda.* Beim Reinigen des W. zum Speisen von Dampfkesseln wird man das W. schwach

alkalisch machen; ein solches greift weder das Eisen, noch Kupfer an. Sauer reagierendes W. ist eine unmittelbare Ursache von Rost. Die saure Rk. kann durch die Zers. von Chlorid ($MgCl_2$ u. $CaCl_2$) oder durch Spaltung von fetten Ölen in Ölsäuren u. Glycerin unter Druck verursacht werden. Calciumcarbonat u. Gips liefern einen äufserst harten, Magnesiumcarbonat einen schlammartigen Nd., der besonders mit Öl eine klebrige M. liefert, welche die Abkühlung des Eisens verhindert u. das Weichwerden desselben bis zum Zusammendrücken der Feuerröhren verursachen kann. Der Erfolg einer Reinigungsmethode für Kesselspeisewasser hängt meist von der Zus. des W. ab. Ein tiefgründiges, an Calciumdicarbonat reiches, aber an Gips u. Magnesia armes W. giebt einen harten Kesselstein, aber keine Abrostungen. Ein weniger tiefgründiges W., namentlich Oberflächenwasser, an Mineralbestandteilen oft armes, an organ. Zersetzungsprodd. u. Kochsalz reiches W., das bei Ggw. von $MgCO_3$ in $MgCl_2$ umgewandelt werden kann, liefert unkorrigiert zwar wenig Kesselstein, kann aber genügend Säuren enthalten, um das Rosten des Eisens zu verursachen. Kleine Mengen von $MgCl_2$ können ein rasches Rosten hervorbringen, wenn genügend Luft vorhanden ist. Bei den $CaCO_3$-reichen Wässern verdienen Salmiak, Zinnsalz, Kartoffeln, Kleie, Sirup keine Berücksichtigung. Am besten bewährt sich Soda, welche in Natriumdicarbonat übergeführt wird. Für eine bestimmte Menge Kalk (100 Tle.) ist eine äquivalente Menge Soda nötig (106 Tle.). Diese darf aber, so lange blofs Dampf erzeugt u. aus dem Kessel kein W. abgelassen wird, nicht erneuert werden, da die Soda immer wieder infolge des Kochens des W. u. Zers. des $NaHCO_3$ regeneriert wird. Um das Verfahren praktisch zu verwenden, werden im Rückstande von 500 ccm Speisewasser $CaCO_3$, $MgCO_3$ u. $CaSO_4$ bestimmt. Die Soda wird im Dampfkessel selbst aufgel. Von dieser Lsg. läfst man aus dem Kessel zum Reinigungsgefäfse so viel h. Wasser zufliefsen, dafs eine genügende Menge Soda mit 1000 l Speisewasser zugeführt wird. (Berechnung nach der Analyse.) Der Schlamm setzt sich schnell ab, das darüber befindliche W. kommt in den Kessel. (SchwW. **29**. 119—23. 27/3. [26/2*.] Bern. Chem. Ges.) PROSKAUER.

Konrad W. Jurisch, *Über den de Wilde-Reychler'schen Chlorprozefs.* Der Vf. berichtet über Versuche, die im Laboratorium in Brüssel u. in einer kleinen Versuchsanlage mit dem Chlorverfahren (**90**. II. 494) angestellt worden sind. Wird ein calciniertes Gemisch von $MgSO_4$ mit MgO und HCl behandelt, so entsteht eine M. mit 64,93% $MgSO_4$, 24,33% $MgCl_2$, 10,02% $Mg(OH)_2$, 0,71% MgO, aus welcher durch Überleiten von Luft bei dunkler Rotglut ein Gas mit 12—16 Vol.-% Chlor erhalten wird, dem noch viel Wasserdampf u. HCl beigemengt ist. Enthält aber die ursprüngliche Mischung noch 1 Mol. $MnCl_2$, so hat das calcinierte Prod. die genaue Zus. $MgSO_4 + Mg_3Mn_3O_8$ und geht bei Erhitzung in einem Strome HCl in eine weifse M. der Zus. $2MgSO_4 + (MgO + MgCl_2) + 2MnCl_2$ über, aus welcher bei Erhitzung im Luftstrom auf 525° ein Gas mit einem konstanten Gehalt von 20 Vol.-% Chlor entweicht, das nur zu Anfang mit einer kleinen Menge W. und HCl verunreinigt ist. — Zur Bestimmung des Chlors diente Absorption der HCl in einem gemessenen Gasvolum durch W. u. darauf des Chlors durch Kalilauge. In der Versuchsanlage, deren Einrichtung beschrieben wird, wurde während der ersten vier Stunden ein Gasgemisch mit 21% Chlor erhalten; der Gehalt sank in der fünften Stunde auf 16, in der sechsten auf 9, in der achten auf 4 Vol.-%. Also erst nach 6 Stunden sinkt der Chlorgehalt auf den durchschnittlichen der DEACON'schen Gase. Die Darst. von einer Tonne Chlor erfordert 5900 kg HCl von 20° Bé, der Preis berechnet sich auf 229 oder 161 Fr., bei einem Preise der HCl von 3,50, bezw. 1,75 Fr. für 100 Kilo. Als Hauptvorteile des DE WILDE-REYCHLER'schen vor dem HURTER-DEACON'schen Prozefs betrachtet der Vf. die geringeren Kosten der Anlage u. Unterhaltung des Apparates u. die hohe Konzentration des Chlorgases. (ChJ. **1891**. 151 bis 55; Berlin.) BODLÄNDER.

Ergebnisse mit Guttmann's

Jede Beschickung besteht aus 610 kg ungetrockn. $NaNO_3$ und 660 kg H_2SO_4. Die Turmsäure ist unberücksichtigt; alle andere rinnt in ein Sammelgefäfs	Analyse von:					Verbraucht:			
	Natronsalpeter				H_2SO_4	$NaNO_3$		H_2SO_4	
	H_2O %	NaCl %	$NaNO_3$ %	Verfügbar. $NaNO_3$ %	%	cwt. roh	cwt. verfügbar. $NaNO_3$	cwt. roh	cwt. H_2SO_4
Beste bisherige Beschickung . .	2,480	0,590	95,670	94,814	94,98	12,00	11,350	13,00	12,377
Gute Durchschnittsbeschickung . .	3,080	0,515	94,838	94,091	96,38	12,00	11,291	13,00	12,530
Beschickung ohne LUNGE-ROHRMANN'schen Turm	2,912	0,538	95,938	95,158	95,70	12,00	11,419	13,00	12,441

Oscar Guttmann, *Salpetersäurekondensation.* Vf. sucht durch Mitteilung der in vorstehender Tabelle niedergelegten Betriebsergebnisse die Richtigkeit der über sein neues System gemachten Angaben (**90.** II. 724) zu beweisen. Es handelte sich bei dem betreffenden Falle um Erzielung eines möglichst hohen Gehaltes an Monohydrat, weniger um ein Minimum an N_2O_4. Die erhaltene Säure lieferte nach Vertreiben der N_2O_4 eine stets Cl-, J- u. Sulfat-freie HNO_3, welche nur 0,003°/₀ Glührückstand, nämlich 0,0002°/₀ PbO u. 0,0028°/₀ Fe_2O_3 hinterliefs u. deshalb als reine Säure verwendbar ist. (ZAng. 1891. 238—39.) HEFELMANN.

C. A. Burghardt, *Über eine schnell ausführbare Bestimmungsmethode der einfachen Schwefel-, Arsen- und Antimonmetalle und ihrer Doppelverbindungen.* Das Charakteristische dieser Methode einer qualitativen Analyse besteht in der Anwendung von krystallisiertem Ammoniumnitrat als Oxydationsmittel. Die Schmelzung desselben mit den zu untersuchenden Mineralien wird entweder im Platintiegel vorgenommen, wobei die Färbungen der Schmelze als Anhaltspunkte für die Bestimmung der Metalle dienen, oder im Glasrohr, aus welchem durch ein gebogenes Rohr die gasförmigen Oxydationsprodukte in W. behufs weiterer Unters. geleitet werden. Für 16 hierher gehörige Mineralien wird der nähere Gang der Analyse geschildert. Eine Nachschrift giebt noch folgende Trennungsmethode für Kobalt u. Nickel: im Falle des Vorliegens von Arsen- oder Antimonverbb. Schmelzen mit Ammoniumnitrat im Überschufs, wobei Kobalt in die Schmelze übergeht u. als Kobaltnitrat mit W. ausgezogen werden kann, während NiO zurückbleibt. Liegt Schwefelnickel oder -kobalt vor, so wird das Mineral mit Kohle und kaustischer Soda im Silbertiegel geschmolzen, das Schwefelnatrium mit W. ausgezogen u. die zurückbleibenden Kobalt- u. Nickelverbb. wie vorhin durch Ammoniumnitrat getrennt. (MMag. **9.** 227—34. 18/4. [27/1*.] London.) NIES.

A. Daum, *Über Glasätzen.* Beim Glasätzen unterscheidet man zwei Hauptarten: 1. Einfaches oder Hohlätzen u. 2. Mattätzen. Das *Hohlätzen* beruht auf der Bildung von in W. l. Fluorsilikaten u. wird erzeugt, wenn man auf ein Glas einen Tropfen konz. HF fallen läfst u. nach einigen Minuten die betreffende Stelle mit viel W. abwäscht. Die Stelle erscheint als eine glatte, auch u. Mkr. muschelartige Höhlung. Läfst man HF länger mit dem Glas in Berührung, so bildet sich im Momente, wo die Säure mit Fluorsilikat gesättigt ist, ein krystallinischer grober Absatz auf dem Glase. Bei Einw. von gasförmiger HF überzieht sich das Glas mit einer Unmenge kleiner Krystalle, so dafs die Oberfläche ganz trübe erscheint. Auch

Salpetersäurekondensation.

cwt. starker Säure	Ergebnis — Analyse				Reinergebnis		Theoret. Ergebnis HNO_3 cwt.	Verlust an HNO_3	
	D.	Ges.-Acidit. als HNO_3	N_2O_4 %	N_2O_4 entspr. % HNO_3	HNO_3 %	HNO_3 cwt.		cwt.	%
8,563	1,517	96,52	1,88	1,27	95,25	8,156	8,412	0,256	3,04
8,206	1,515	95,87	2,11	1,45	94,42	7,748	8,368	0,620	7,40
8,054	1,525	95,11	3,77	2,57	92,54	7,453	8,464	1,011	11,95

nach dem Waschen mit W. bleibt noch so viel davon zurück, daſs das Glas matt ist. Wendet man dagegen 4—5 fach verd. HF an, so lösen sich die feinen Kryställchen vollständig auf, u. das Glas erscheint hohl u. klar geätzt. Auf diesen einfachen Verss. beruht die Technik des Glasätzens.

Zum *Mattätzen* bedient man sich schwach angesäuerter Alkalifluoridlösungen, da HF-Gas nicht regelmäſsig arbeitet; es werden verwendet KF, NaF, NH_4F u. Gemische von diesen, die man mit HCl, H_2SO_4 oder Essigsäure ansäuert. KF hat eine wenig energische Wirkung liefert ein unl. Fluorsilikat, NaF hat mittlere, NH_4F starke Ätzkraft. Bei KF wendet man zum Ansäuern HCl, bei NH_4F dagegen H_2SO_4 u. bei NaF endlich Essigsäure an. Folgendes Bad giebt gute Resultate: 100 kryst. NH_4F, 100 verd. H_2SO_4 u. 10 $(NH_4)_2SO_4$. Alle Ätzflüssigkeiten werden wirksamer beim Stehen, weshalb man dieselben im frischen Zustande nicht benutzt. Bei Wiederholung des Ätzprozesses werden die Krystalle immer dicker u. das Glas immer undurchsichtiger, wenn das Bad dieselbe Konz. behält, wird das Bad dagegen verd., so hellen sich die matten Stellen mehr u. mehr auf u. verschwinden beinahe vollständig, so daſs die Ätzfläche schlieſslich glatt wird. Es gelingt auf diese Weise, successive eine groſse Anzahl von Tönen herzustellen, wie sie die Technik des Glasätzens zu dekorativen Zwecken benötigt. (Msc. [4] **5**. 402—4. Nancy.) Hefelmann.

G. Hattensaur, *Notiz über die Zusammensetzung eines Glasfärbemittels.* Zum Gelbfärben des Glases wird eine grauschwarze, schlüpfrige M. angewendet, die u. Mikr. schuppige, glänzende Blättchen aufweist u. nachstehende Zus. besitzt: 901,17 W.; 29,96 C; 10,65 SiO_2; 4,38 $Fe_2O_3 + Al_2O_3$; 37,92 MnO_2; 13,55 NaCl; 0,22 SO_3; 0,23 MgO; 1,38 CaO deutliche Spuren BaO u. Abgang. Wahrscheinlich wird die M. aus 45 Tln. Graphit, 41 Tln. Braunstein u. 14 Tln. Kochsalz zusammengemischt. Braunstein u. Fe_2O_3 werden nach Bontemps zum Gelbfärben des Glases benutzt, ebenso C in verschiedenen Formen, der durch Bildung von Sulfiden reduzierend wirken soll. Im vorliegenden Falle erklärt sich Vf. die gelbfärbende Wirkung durch den Überschuſs des graphitischen C über den MnO_2; unerklärlich ist ihm der Zusatz an gallenbildendem Kochsalz. (ChZ. **15**. 522. Brünn. Techn.-chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) Hefelmann.

H. Schreib, *Ein neues Verfahren zur Darstellung von Krystallsoda.* Es wird zunächst eine h. konz. u. geklärte Sodalsg. dargestellt u. diese Lsg. in einen Kühlapparat gebracht, in welchem sich die Krystallisation innerhalb 4—5 Stdn. vollzieht. Die fertige Krystallmasse wird durch mechanische Vorrichtung in einen Trocken-

apparat gebracht, in welchem die Trennung der Mutterlauge von den Krystallen vor sich geht. Letztere sind in 12 Stdn. trocken u. zum Verpacken fertig. Für die Darst. von ca. 20 000 kg Krystallen pro Tag sind nur ca. 100 qm Bodenfläche nötig, wenn die verschiedenen Gefäſse übereinander angeordnet sind. — Das Verfahren stammt aus Dänemark u. ist wahrscheinlich identisch mit einem Verfahren, das auf der Nordischen Industrie-Ausstellung 1888 in Kopenhagen vertreten war. Die Anwendung künstlicher Kühlung empfiehlt Vf. namentlich für h. Gegenden, in denen bisher die Krystallisation während des Sommers nicht durchgeführt werden konnte. Zur Darst. groſser Krystalle ist das Verfahren nicht anwendbar. Die pulverförmige Krystallsoda hat ein schön weiſses Aussehen u. läſst sich leichter abwägen als die groſsen Krystalle. (ChZ. **15**. 522—23.) HEFELMANN.

Ed. Donath, *Beitrag zur Kenntnis der Wirkung der „mechanischen" Filtration bei der Rohzuckererzeugung.* Vf. untersuchte eine Reihe von Objekten der mechanischen Filtration, welche von Jahr zu Jahr die Spodiumfilterbatterie mehr verdrängt. Als Filtriersäcke dienen zumeist Baumwollgewebe, welche nach der Benutzung eine bräunlich gelbe, mitunter jedoch eine intensiv kastanienbraune u. waschechte Färbung zeigen, mithin nicht nur eine mechanische Wirkung äuſsern. Die Unterss. lehrten, daſs bei der Dünnsaftfiltration vorzugsweise eine rein mechanische Wirkung stattfindet. Aus dem Dicksaft werden die dabei zweifellos durch Korrosion der Eisenblechwände, sowie der Cu-Heiz- u. Leitungsröhren gebildeten Metalloxyde durch das Filtergewebe aufgenommen u. fixiert. Das aus dem h., noch CaO-haltigen Dicksafte auf der Faser sich ausscheidende Mangan geht dabei wahrscheinlich in ein höheres Oxyd über u. fällt dadurch gleichzeitig CaO mit, so daſs es in einer dem Weldonschlamm ähnlichen Manganitverbindung fixiert wird. Gegenüber organischer Substanzen verhält sich das gebeizte Filter wie die gebeizte Faser gegen Farbstoffe, woraus sich die Ablagerung von Zersetzungsprodd. des Zuckers etc. erklärt. Gleichzeitig werden die swl. gewordenen Silikate durch das Filtergewebe zurückgehalten oder durch Vermittelung des von letzterem vorher aufgenommenen Metalloxyde die SiO_2 auf demselben fixiert. (ZAng. 1891. 235—38. Brünn.) HEFELMANN.

G. Arends, *Technisch-wissenschaftliche Mitteilungen über Spiritus und einige Spirituspräparate.* Die Nebenprodd. bei der Verarbeitung des Rohsprits zu Feinsprit, Aldehyde, Ketone, Fuselöle, haben neuerdings ganz besondere technische Bedeutung erlangt. Aldehyd wird einerseits mehr in der Medizin gebraucht, andererseits in sehr groſsen Mengen in der Farbentechnik zur Darst. von Paraldehyd u. dgl. verwertet; Amylalkohol ist jetzt das Ausgangsmaterial für die Darst. des valeriansauren NH_4 geworden, das in den Tropen als Hausmittel unser $NaHCO_3$ ersetzt, auſserdem dient Amylalkohol zur Bereitung der Ester des Amylalkohols, der sogen. Fruchtäther.

Alkohol. Nach BAUG-RUFFIN's u. SCHMIDT's Angaben entzieht die Soc. des Alcools pars à Paris dem Rohsprit Aldehyde u. Ketone entweder durch $NaHSO_3$ oder durch Verharzung mit kaustischen Alkalien, BRAUN dagegen mittels einer Art Dephlegmator A., Aldehyde u. dergl. neben Amylalkohol. WALTER oxydiert die im Feinsprit noch nach anderen Spuren Furfurol, Fuselöl etc. durch $KMnO_4$ u. bindet die letzten Spuren Säure durch $CaCO_3$, während die Aldehyde durch langsame Dest. als Vorlauf abgeschieden werden. Betreffs der Prüfung des A. verweist Vf. auf die Proben der Ph. G. III von WINDISCH, SAVALLE, UDRANSKY und SCHWEISSINGER.

Äther. Die Darst. desselben ist im wesentlichen dieselbe geblieben. Einen völlig aldehydfreien Ä. erhält man nach CRISMER durch Fällung des Aldehyds mittels NESSLER's Reagens, Trennung der Fll. im Scheidetrichter, Trocknen mittels K_2CO_3 u. Dest. Das Prod. hat D. 0,7180—0,7185. H_2O_2 weist die Ph. G. III mittels KJ

nach; BRUNNER entfernt es durch Schütteln mit $KMnO_4$, was auch durch verd. H_2CrO_4 geschehen kann. Nach BERTHELOT bildet sich bei Einw. der Luft in Spuren $(C_2H_5)_2O_2$ u. HNO_3. S in Ä. weist man nach DE KONINCK durch Schütteln mit Hg nach, das dadurch matt, bezw. geschwärzt wird.

Chloroform. Das als besser gepriesene englische Prod. erwies sich als schlechter wie das deutsche. Die neuere Darst. aus Aceton u. Chlorkalk vollzieht sich nach DONDORFF u. HESSEL wie folgt:

$$2CH_3COCH_3 + 6CaOCl_2 = 2CH_3COCCl_3 + 3Ca(OH)_2 + 3CaCl_2;$$
$$2CH_3COCl_3 + Ca(OH)_2 = 2CHCl_3 + (CH_3COO)_2Ca.$$

Ausbeute 108% vom angewendeten Aceton. SCHOLVIEN's Proben auf Aldehyd mittels NH_3 u. $KMnO_4$, DE KONINCK's Probe auf A. mittels $KMnO_4$ u. $Ba(OH)_2$, sowie BRÄUTIGAM's Verss. über die Einw. des Chlf. auf Bakterien werden erwähnt.

Jodoform wird neuerdings nach LUILLOT u. RAYNAUD aus Aceton, KJ u. NaOCl dargestellt:

$$KJ + NaOCl = KCl + NaOJ;$$
$$3NaOJ + (CH_3)_2CO = CHJ_3 + 2NaOH + CH_3CO_2Na.$$

Das „Jodoform absolu" der Franzosen hat sich bei näherer Unters. als dem deutschen nicht überlegen erwiesen. Betreffs der quantitativen CHJ_3-Bestimmung verweist Vf. auf das von RITSERT verbesserte GRESHOFF'sche Verfahren.

Kollodium. Dasselbe wird immer mehr zur Darst. von Lacken, zur Appretur künstlicher Blumen u. Perlen, sowie als Konstituens zur Auftragung von CHJ_3, Ichthyol, Salicylsäure, $HgCl_2$, Thiol etc. verwendet, neuerdings auch zur Darst. künstlicher Seide nach VIVIER u. CHARDONNET.

Aldehyd, Paraldehyd, Sulfaldehyd. Dieselben erkennt man nach CRISMER durch NESSLER's Reagens oder, in Ä., äther. Ölen, Amylalkohol, $CHCl_3$, Glycerin etc. durch eine Lsg. von $HgCl_2$ in KJ-Lsg. unter Zusatz von $Ba(OH)_2$-Lsg. — Paraldehyd ist als Hypnotikum von Bedeutung geworden u. wird nach B. FISCHER durch Einleiten von HCl-Gas in Aldehyd, Abkühlen unter 0° u. öftere Destillation im grofsen rein gewonnen. — *Sulfaldehyd,* von LUISANA als Hypnotikum empfohlen, verwandelt sich durch Säuren in *Sulfoparaldehyd,* dessen Handelssorten Gemische von diesem u. Aldehyd darstellen, u. langsamer, aber stärker als Paraldehyd wirken sollen.

Äthylfluorid und Äthylphenacetin sind ebenfalls hypnotische u. schmerzstillende Mittel; ersteres ist vorsichtig anzuwenden, letzteres entsteht aus Na-Phenacetin und Äthylhaloiden. (PZtg. **36**. 262—64.) HEFELMANN.

Ed. Donath, *Zur Vorausberechnung der Alkoholausbeute aus stärkehaltigen Rohstoffen.* Bei der Ausbeuteberechnung geht man bekanntlich entweder von dem Gesamtquantum des bemaischten Stärkemehles aus, d. h. der Stärke der Rohmaterialien als solcher u. dem Stärkewerte des zur Hefeerzeugung u. zum Maischen verwendeten Malzes, oder man bestimmt in den gewonnenen süfsen Maischen saccharometrisch die Menge der vergärbaren Substanzen u. berechnet daraus die gewinnbare Menge von A. Vf. stellt die diesbezüglich gemachten Vorschläge unter Anlehnung an MÄRCKER's Handbuch der Spiritusfabrik. zusammen u. beleuchtet deren Grundlagen kritisch. — HOLZNER's Annahmen sind als nicht zutreffend anzusehen, zumal, weil man den erfahrungsgemäfs gefundenen Umstand, dafs ε am kleinsten wird, wenn der Extraktgehalt e der zur Vergärung gelangenden Maische = 12 ist, nicht der Berechnung zu Grunde legen kann, da man es meist mit Maischen von anderem Extraktgehalt zu thun hat. MÄRCKER, welcher als theoretisch mögliche Ausbeute pro 1 kg Stärke 0,5678 kg A. oder 71,6 Literproz. zu Grunde legt, scheint nach dem Vf. folgende Annahmen zu machen:

$$I.\ C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6;\quad II.\ C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_6O,$$

welche im Prinzip ebenfalls nicht richtig sind, da als Endprod. der Einw. der Diastase nur Maltosehydrat, $C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O$, u. nicht Dextrose entsteht. Da aus dem vergärenden Zucker sich nicht nur konstante Mengen A. u. CO_2, sondern stets geringe, variierende Mengen anderer Prodd. bilden, so hat man nicht die der Gärungsgleichung entsprechenden Mengen A. anzusetzen, sondern die sich thatsächlich bildenden, welche für Rohrzucker von PASTEUR, für wasserfreie u. wasserhaltige Maltose von JODLBAUER zuerst ermittelt wurden. Für 100 kg wasserfreier Maltose sind nach JODLBAUER 51,08 kg Alkohol zu berechnen, und da aus 1 kg Stärke 1,055 kg Maltose entstehen, so liefert 1 kg Stärke bei vollständiger Umwandlung in Maltose u. bei vollständiger Vergärung letzterer 0,5108 × 1,055 = 0,538 89 kg A., entspr. (0,538 89 × 100) : 0,7927 = 67,98 Literproz. FRIEDLÄNDER, der etwas höhere Werte zu Grunde legte, fand 0,6829 l A. Unter der Annahme der von HOLZNER gefundenen Ausbeute von 49,42 Gewtln. A. für 100 Gewtle. Extrakt erhält man unter Berücksichtigung des obigen Wertes folgende Formel zur Vorausermittelung der theoretisch möglichen Ausbeute an A.:

$$\sum = \frac{Mm}{100} \times 0{,}538\,89 + \frac{Pp}{100} \times 0{,}4942 \text{ u. für Literproz.:}$$

$$\sum = \frac{Mm}{100}\ 67{,}98 + \frac{Pp}{100} \times 62{,}34.$$

Vorausgesetzt ist, daſs alle Stärke in Maltose umgewandelt wird, zum weitaus gröſsten Teile durch den Maischprozeſs, zum kleineren Teile durch die „Nachwirkung“ der intakt gebliebenen Diastase, u. daſs sämtliche Maltose ohne Nebengärung zers. wird. In der Technik treffen diese Voraussetzungen bekanntlich nicht zu, da ein Teil der Stärke unaufgeschlossen u. ein Teil der vergärbaren Kohlehydrate unzers. bleiben u. in der weingaren Maische noch vorhanden, da ferner Nebengärungen eintreten u. ein Teil des A. oxydiert, ein anderer verflüchtigt wird. — Vom technischen Standpunkte aus wird man daher besser die A.-Ausbeute saccharimetrisch in den süſsen Maischen bestimmen. Zu einer schnellen Bestimmung der gärungsfähigen Stoffe könnte man nach Ansicht des Vfs. vermutlich gelangen, wenn man irgend ein durch Abfiltrieren u. Auswaschen der Treber erhaltenes Maischfiltrat mit $Ca(OH)_2$-Lsg. neutralisierte, auf ein bestimmtes Volum einkochte u. z. B. mit dem dreifachen Volum 90%ig. A. versetzte, von dem Nd. hochmolekularer Dextrine, Proteïne, Peptone u. Phosphate abfiltrierte. Das Filtrat dürfte alle Maltose u. die dieser zunächst stehenden Dextrine enthalten. Man verjagte nun den A. u. ersetzte ihn durch das gleiche Volum W., um alle Maltose u. die vermutlich durch Diastasenachwirkung noch verzuckert u. gärungsfähig werdenden Dextrine in wss. Lsg. zu haben. Die Richtigkeit der hierbei gemachten Voraussetzungen läſst Vf. noch dahingestellt sein. (ChZ. **15**. 597—99. Brünn. Techn.-chem. Lab. d. techn. Hochsch.) HEFELMANN.

Pabst, *Schwefelsäure und schweflige Säure in den Weinen.* Vf. giebt ein ausführliches Referat über eine von RÖSSLER 1885 verfaſste diesbezügliche Arbeit, welche für Frankreich aktuelles Interesse besitzt, da sich die Gesetzgebung derzeit mit dieser Frage beschäftigt. Im Anschlusse daran verwirft Vf. die Methode der Bestimmung der freien H_2SO_4 in mit H_2SO_4 geschönten Weinen durch Verdampfen zur Trockne u. Behandlung mit A., weil auch stark gegipste Weine H_2SO_4 unter diesen Umständen abgeben an A., u. weil ferner bei Zusatz von freier H_2SO_4 zu jungen Weinen, wie es fast immer geschieht, sich die H_2SO_4 auf Kosten der Alkalisalze im Weine absättigt, u. deshalb in der nämlichen Form auftritt, wie in gegipsten Weinen. Schlieſslich warnt Vf. noch davor, die freie HCl, welche ebenfalls als Ersatz von Gips verwendet wird, durch Dest. abzuscheiden, da Weinstein u. Weinsäure in der Hitze auf Chloride unter Entw. von HCl einwirken. HCl bestimmt man leicht in dem mit Tierkohle entfärbten Weine nach VOLHARD. (Msc. [4.] **5**. 367—73.) HEFELM.

G. Papasogli, *Künstliche Färbung der Weine.* Vf. schlägt zwei Methoden vor, welche gute Resultate auch mit stark gefärbten Weinen geben. Die erste Methode besteht darin, daſs man in den verdächtigen Wein ein feines Streifchen farbloser, durchscheinender Gelatine 10—15 Minuten lang eintaucht u. dann dasselbe zwischen Flieſspapier abtrocknet. Im Naturweine bleibt das Streifchen farblos, ist demselben ein Farbstoff zugesetzt, so zeigt sich dasselbe gefärbt. Das Verfahren ist namentlich empfindlich für Teerfarbstoffe, weniger für Pflanzenfarbstoffe, welche in gröſserer Menge vorhanden sein müssen als die künstlichen Farbstoffe, wenn die Rk. deutlich ausfallen soll. Die zweite Methode, nach welcher sich auch die natürlichen Farbstoffe leicht finden lassen, wird folgendermaſsen ausgeführt. Man setzt zu 15 ccm Wein 2 bis 3 ccm einer 10%igen Bleinitratlösung. Hierdurch entsteht ein Nd., welcher den blauen Farbstoff des Weines und ganz oder teilweise den zugesetzten künstlichen oder natürlichen Farbstoff enthält. Das Filtrat (B) ist eine weinrot gefärbte Fl. Man übergieſst den Nd. auf dem Filter mit einer Lsg. von Bleinitrat, so daſs er ganz damit befeuchtet wird, läſst abtropfen und bringt auf dasselbe Filter 6 bis 8 ccm einer gesättigten Boraxlösung. Hierdurch entsteht Bleiborat, u. die Fl. flieſst trübe ab, nach einer zweiten Filtration aber klar u. mit alkal. Rk. Das Filtrat *B* behandelt man ebenfalls mit 15 ccm derselben Boraxlsg. u. filtriert den so erhaltenen Nd. von Bleiborat ab. Ist der Wein nicht künstlich gefärbt, oder enthält er Hämatoxylin oder Brasilin, so sind die boraxhaltigen Filtrate farblos, sie sind aber rot oder violett, wenn einer der geprüften Farbstoffe vorhanden war.

Nachdem festgestellt ist, daſs der Wein einen fremden Farbstoff enthält, wird untersucht, ob derselbe den künstlichen oder natürlichen Farbstoffen angehört. Für diese Unters. kann man die Methode von Blarez u. Deniges anwenden, wobei man den Wein mit Essigsäure behandelt, zum Sd. erhitzt u. etwas pulverförmiges Quecksilberacetat zusetzt. Auf diese Weise werden alle natürlichen Farbstoffe vom Quecksilber fixiert, so daſs beim Filtrieren der Wein kaum gelblich gefärbt abläuft, wenn künstliche Farbstoffe nicht vorhanden sind. Zu demselben Zwecke kann man auch den Vorschlag von Curtaman benutzen, wonach man 4 ccm des Weines mit zwei Tropfen Chlf. und 4 ccm Kalilauge kocht. Sobald alles Chloroform weggekocht ist, bemerkt man den charakteristischen Geruch nach Isonitrilen, wenn Teerfarbstoffe vorhanden waren. Besser noch kann man Wasserstoffsuperoxyd anwenden, welches die erwähnten boraxhaltigen Filtrate entfärbt, wenn sie vegetabilische Farbstoffe enthalten, u. sie gefärbt läſst, sobald Teerfarbstoffe zugegen sind.

Giebt der Wein nach Behandlung mit Bleisalzen u. Borax farblose Filtrate, so ist er entweder Naturwein, oder er kann Hämatoxylin, Brasilin, in kleinen Mengen aber auch Heidelbeer- oder Malvenfarbstoff enthalten. Um die beiden ersten Substanzen zu finden, nimmt man 10—15 ccm des Weins, säuert mit 2 ccm verdünnter Schwefelsäure an, setzt ungefähr 4 g Mangansuperoxyd zu, schüttelt tüchtig um und filtriert. Die Naturweine, wie die künstlich mit Hämatoxylin oder Brasilin gefärbten Weine geben schwach strohgelb gefärbte Fll. Man setzt denselben 5—6 ccm Zinnchlorür zu, welches den oxydierten Farbstoff wieder reduziert u. eine schöne Rotfärbung hervorruft. Um Malven- oder Heidelbeerfarbstoff nachzuweisen, kann man saures schwefligsaures Natron oder schweflige Säure benutzen, erstere werden augenblicklich dadurch entfärbt, während der natürliche Weinfarbstoff bestehen bleibt. Man bringt in einen 100 ccm fassenden Cylinder den zu prüfenden Wein, und ein gleiches Volum Naturwein von demselben Farbenton, setzt zu den Fll. gleiche Volume W. und saure Sulfitlsg. hinzu und vergleicht dann die Farbe. War der Wein nur mit Heidelbeer- oder Malvenfarbstoff gefärbt, so erfolgt fast vollständige Entfärbung, bei teilweiser Beimengung dieser Farbstoffe nur entsprechend geringere Entfärbung.

Sind die boraxhaltigen Filtrate gefärbt, so muſs Spezialprüfung erfolgen, wofür

Vf. in mehreren grofsen Tafeln Erläuterungen giebt. (Or. **14.** 37—47. Febr. [12/2.] Florenz.) SACHSSE.

H. Lüddens, *Die technische Darstellung der Phtalsäure.* In den Lehrbüchern wird angegeben, dafs man Phtalsäure technisch darstellt, indem man aus Naphtalin durch direkte Behandlung mit Cl erst in Naphtalintetrachlorid, $C_{10}H_8Cl_4$, überführt u. dieses dann durch Oxydation mittels konz. HNO_3 in Phtalsäure verwandelt. Nur FRIEDLÄNDER führt in den „Fortschritten der Teerfabrikation" an, dafs in neuerer Zeit Phtalsäure vorzugsweise durch direkte Oxydation der Sulfosäuren des Naphtalins oder auch durch Einw. von HNO_3 oder CrO_3-Mischung auf Naphtol dargest. werde. Vf. teilt auf Grund praktischer Erfahrungen mit, dafs Phtalsäure nach der alten Methode scheinbar gar nicht mehr gewonnen werde, auch nicht aus Naphtol erzeugt werde, sondern vielmehr durch direkte Oxydation des Naphtalins mittels CrO_3-Gemisches. Theoretisch vollzieht sich die Reaktion wie folgt: $C_{10}H_8 + O_9$ (aus $3K_2Cr_2O_7 + 12H_2SO_4$) $= C_6H_4(COOH)_2 + 2CO_2 + H_2O$. Als Naphtalin-Material wird entweder reines Naphtalin oder Naphtalinsulfosäure benutzt; als CrO_3-Material Na_2CrO_4, welch letzteres bei dem Prozefs Chromalaun liefert, der leicht wieder zu CrO_3 regeneriert werden kann. Dies Verfahren soll keinerlei technische Schwierigkeit bieten, wie die alte Methode durch Chlorieren u. Oxydieren, und fast ausschliefslich zur Darst. der Phtalsäure zur Fabrikation der Eosine u. verwandter Farbstoffe verwendet werden. (ChZ. **15.** 585.) HEFELMANN.

Otto Hehner, *Notiz über Malzessig.* Um zu entscheiden, ob ein Essig aus Malzwürze oder aus Zucker oder Holzessig bereitet worden ist, will der Vf. aus dem Essigsäuregehalt, in ähnlicher Weise wie dies für Bier aus dem Alkoholgehalt geschieht, den Extraktgehalt der ursprünglichen Würze berechnen und prüfen, ob der Phosphorsäuregehalt mit dem zu 0,7—0,8% angenommenen Gehalt der Trockensubstanz des Malzextraktes übereinstimmt. Fügt man zu der Trockensubstanz des Essigs die aus der Azidität berechnete Menge vergohrenen Zuckers und nimmt an, dafs 120 Tle. Essigsäure 180 Tln. Glykose entsprechen, so wird man eine zu niedrige Zahl für den Gesamttrockengehalt der ursprünglichen Würze finden, weil bei der Essigbereitung etwas A. u. Essigsäure sich verflüchtigen. Demzufolge wird der Gehalt an P_2O_5, bezogen auf die berechnete ursprüngliche Trockensubstanz, bei echtem Malzessig höher sein, als 0,7—0,8%, was auch aus mehreren Unterss. echten Malzessigs sich ergab. In Essig, welcher auf anderem Wege bereitet worden ist, wird der P_2O_5-Gehalt niedriger sein, und der Vf. glaubt, dafs ein in fünf Proben gefundener, wie angegeben, berechneter Gehalt an P_2O_5, der von 0—0,32% schwankte, ein Beweis dafür sei, dafs der untersuchte Essig kein echter Malzessig war. (Anl. **16.** 81—83.) BODLÄNDER.

Scheurer-Kestner, *Türkischrotöl.* Die Abhandlung enthält bereits früher (**91.** I. 516. 605) vom Vf. mitgeteilte Resultate nebst Bemerkungen über die Litteratur des Gegenstandes, namentlich über die Arbeiten von JUILLARD (**90.** II. 689. 851; Mulh. 1891. 53—66. Februar.) SACHSSE.

Karl Otto Weber, *Beiträge zur Technik der Chrompigmente.* Vorliegende Arbeit behandelt die Technik und Chemie der Chrompigmente, d. h. der Chromate des Pb u. Zn u. der Cr_2O_3 haltenden Chrompigmente. Neben diesen kommt für die Technik noch in beschränktem Mafse das $BaCrO_4$ (gelbes Ultramarin) in Betracht, das namentlich zur Erzeugung grüner Barytgläser verwendet wird.

A. *Bleichromate.* Das Chromgelb par excellence, das neutrale Bleichromat, $PbCrO_4$, entsteht nach der Gleichung:

$$2Pbxx + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2PbCrO_4 + 2Kx + 2Hx,$$

dient vornehmlich zur Darst. grüner Bleigläser, nicht als Pigmentfarbe, da es nach der Bereitung umschlägt, d. h. oberflächlich dunkelorangegelb gefärbt erscheint. Will

man das Umschlagen vermeiden, so arbeitet man mit einem Überschusse von mindestens 5% Pb-Salz, nicht mit konz. Lsgg., hält die Temperatur möglichst wenig über Lufttemperatur u. rührt nach der Fällung kräftig um. Man unterdrückt gleichzeitig die Bildung freier Säure durch Zusatz von Na_2CO_3; z. B. 105 Pb-Acetat, 38 $K_2Cr_2O_7$ u. 12 Na_2CO_3. Je gröfser der Pb-Überschufs, um so heller wird das Gelb. Billiger stellt man die helleren Gelbe her, indem man durch simultane Fällung von Pb-Salzen mit Chromaten u. H_2SO_4 oder Sulfaten Gemische von Pb-Chromaten u. $PbSO_4$ erzeugt. Es ist nicht ausgeschlossen, dafs bei dieser Rk. Pb-Sulfochromate entstehen. Auch diese sind mit geringem Pb-Überschusse zu bereiten. Je saurer das Fällungsgemisch ist, um so heller wird die Nuance; die sauren Gemische eignen sich mehr für Druck (Kattun-, Lithographie, Buchdruck, Tapeten und Buntpapier), die basischen besser für Anstrichölfarben. Auch die Art der freiwerdenden Säure spielt eine Rolle: so führt freie HNO_3 ein auffallendes Quellen der Chromgelbe herbei, am stärksten, wenn die Fl. 1,5% HNO_3 enthält. Die Nuancen der aus $Pb(NO_3)_2$ dargestellten Chromgelbe unterscheiden sich höchst auffällig von den aus Acetat erzeugten, immerhin lassen erstere wie letztere gewisse Regelmäfsigkeiten in ihrem physikalischen Verhalten erkennen je nach dem Grade der Acidität. Fast vollständig verschwindet diese Regelmäfsigkeit bei Anwendung unlöslicher oder swl. Pb-Salze.

Die Nuance des Chromorange ist stets abhängig von der Alkalinität; je gröfser letztere, um so röter wird die Nuance. Die Menge des in Rk. tretenden Alkalis ist nicht identisch mit der einem Chromgelb zugesetzten Menge Alkali, sondern ist wesentlich abhängig von der Konzentration. Zur Erzielung des höchsten Effektes mufs das Alkali so konz. als möglich angewendet werden. So wandelte eine 0,6% NaOH-haltige Fl. nur 9,28% $PbCrO_4$, eine 6% NaOH-haltige Fl. 73,65% $PbCrO_4$ in das Orange $Pb_2(OH)_2CrO_4$ um. Eine Erhöhung der Konzentration über 6% NaOH bewirkt Zers.

Basische Chromgelbe lassen sich direkt auch durch Umsetzung von bas. Pb-Acetat erzielen:

$$[Pb(C_2H_3O_2)_2 + nPbO] + Na_2CrO_4 = PbCrO_4.nPbO + 2NaC_2H_3O_2.$$

n kann hierbei jede Gröfse von zwei abwärts annehmen; ist n = 1, so erreicht man das basischste Chromgelb, $Pb_2(OH)_2CrO_4$. Wendet man $1[Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2PbO]$ auf $1^1/_2 Na_2CrO_4$ an, so wird 1 Mol. NaOH frei, das, ohne chemisch zu wirken, die Erzielung eines sehr feurigen Orange günstig beeinflufst. Weit schönere Prodd. als dieses direkte Verfahren liefert die Umsetzung von $PbCrO_4.PbSO_4$ mit NaOH, welche in folgenden drei Phasen zu verlaufen scheint:

I. $2(PbCrO_4.PbSO_4) + 2NaOH = Pb_2(OH)_2CrO_4 + 2PbSO_4 + Na_2CrO_4$;
II. $2PbSO_4 + Na_2CrO_4 = PbCrO_4.PbSO_4 + Na_2SO_4$;
III. $PbCrO_4.PbSO_4 + 2NaOH = Pb(OH)_2CrO_4 + Na_2SO_4$.

Von unl. oder swl. Pb-Materialien kommen für die Chromgelbfabrikation in Betracht: Bleiweifs, $PbSO_4$ u. bas. Chlorblei.

Bei Anwendung von Bleiweifs erzielt man nur gute Pigmente, wenn man $^1/_3$ des PbO in Acetat oder Nitrat verwandelt; bas. Chlorblei kommt besonders für Orange in Betracht, und $PbSO_4$ endlich ist nur, wenn es sehr rein ist, als Pb-Material verwendet worden. — *Chromgelbrezepte. Gelb*: $PbCrO_4.PbSO_4$: 100 Bleizucker, 18 $K_2Cr_2O_7$, 12 H_2SO_4, 66° Bé., 1000 W. oder: 100 Bleizucker, 18 $K_2Cr_2O_7$, 6 $MgCO_3$, 27 $Al_2(SO_4)_3$. Nach dem basischen *Acetatverfahren*: 76 PbO, 42 Essigsäure (30%), 21,5 $K_2Cr_2O_7$, 21,5 H_2SO_4 und 2—3000 W. oder: 76 PbO, 42 Essigsäure, 10 Na_2CO_3, 16,5 H_2SO_4, 10 $Al_2(SO_4)_3$, 21,5 $K_2Cr_2O_7$. *Chromorange* nach diesem Verfahren: 76 PbO, 42 Essigsäure, 24 $K_2Cr_2O_7$, 15 Na_2CO_3, 5 NaOH. — Chromgelb nach *Bleiweifsverfahren*: 100 Bleiweifs,

$12 HNO_3$, $13 K_2Cr_2O_7$ $10 Al_2(SO_4)_3$ oder: 100 Bleiweiß, $44 HNO_3$ (40° Bé.), $24 K_2Cr_2O_7$, $20 Al_2(SO_4)_3$. Chromorange: 100 Bleiweiß, $18 HNO_3$, $25 K_2Cr_2O_7$, 8NaOH oder: 100 Bleiweiß, $44 HNO_3$ (40° Bé.), $40 K_2Cr_2O_7$, 4NaOH. — Chromgelb mit *bas. Chlorblei*: 100 bas. Chlorblei, $44 HNO_3$ (40° Bé.), $24 K_2Cr_2O_7$, $8 H_2SO_4$ (66° Bé.), Chromorange: 100 bas. Chlorblei, $44 HNO_3$ (40° Bé.), $40 K_2Cr_2O_7$, $16 Na_2CO_3$ oder: 100 bas. Chlorblei, $44 HNO_3$ (40 Bé.), $38 K_2Cr_2O_7$. $14 Na_2CO_3$, 5NaOH. — Chromgelb nach *Bleisulfatverfahren*: $100 PbSO_4$, $24 K_2Cr_2O_7$, $8{,}75 Na_2CO_3$, $1 NH_3$ (24%), 5 Essigsäure oder: $100 PbSO_4$, $36 K_2Cr_2O_7$, $13 Na_2CO_3$, $1{,}5 NH_3$ (24%), 7,5 Essigsäure, oder endlich: $100 PbSO_4$, $45 K_2Cr_2O_7$, $16 Na_2CO_3$, $2 NH_3$ (24%), 10 Essigsäure.

B. *Zinkchromate, Zinkgelbe.* Decken weniger als Bleigelbe, sind aber lichtbeständiger. Werden zum größten Teile mit Pariserblau (Stahlblau) auf Zinkgrün verarbeitet. Als Zn-Materialien dienen $ZnCl_2$, $ZnSO_4$ und ZnO. Variieren sehr in der Zus.; am häufigsten sind die sauren Zinkkaliumchromate, basische Zinkchromate kommen selten, neutrale, wie es scheint, nie im Handel vor. — Die *basischen Zinkchromate* entstehen wie folgt:

$$4 ZnSO_4 + Na_2CO_3 + 2 K_2CrO_4 = (ZnCrO_4)_2ZnO + Na_2SO_4 + 3 K_2SO_4.$$

Rezept: $287 ZnSO_4 + 7 H_2O$, $26{,}5 Na_2CO_3$, $110 K_2Cr_2O_7$, $40 Na_2CO_3$. An Stelle des $K_2Cr_2O_7$ kann eine durch Na_2CO_3 neutralisierte $K_2Cr_2O_7$-Lsg. dienen; $Na_2Cr_2O_7$ erzeugt rotstichige Gelbe. — *Saure Zinkchromate* enthalten, neben wechselnden Mengen unveränderten ZnO, $(ZnCrO_4)_2.K_2CrO_7$. ZnO dient lediglich als Verdünnungsmittel. $Na_2Cr_2O_7$ liefert keine Doppelsalze mit $ZnCrO_4$. Als Zn-Material dient hauptsächlich Zinkweiß, das man zunächst in bas. Zn-Sulfat verwandelt und darauf mit $K_2Cr_2O_7$ versetzt. Rezept: 100 ZnO, $60 H_2SO_4$ (66° Bé.), $100 K_2Cr_2O_7$. Verlust an CrO_3 oder ein Umschlag in Rot tritt beim sauren Zinkgelb nicht ein.

C. *Chromoxyd haltende Chrompigmente.* Guignetsgrün nimmt immer noch die einzige Stelle ein; Arnaudonsgrün, Plessysgrün u. Schnitzersgrün sind zwar billiger, aber weniger schön. Guignetsgrün, $Cr_2O(OH)_4$, wird durch Schm. von H_3BO_3 mit $K_2Cr_2O_7$ erhalten:

$$K_2Cr_2O_7 + 16 H_3BO_3 = Cr_2(B_4O_7)_3 + K_2B_4O_7 + 24 H_2O + 3O.$$

Beim Behandeln mit W. zersetzt sich $Cr_2(B_4O_7)_3$ wie folgt:

$$Cr_2(B_4O_7)_3 + 20 H_2O = Cr_2O(OH)_4 + 12 H_3BO_3.$$

Arnaudonsgrün, Plessysgrün und Schnitzersgrün sind im wesentlichen Chromphosphat; das wichtigste ist Plessysgrün, das durch Reduktion einer Lösung von $K_2Cr_2O_7$ u. Calciumhydrophosphat mit Rohrzucker oder Stärkezucker entsteht. Vf. glaubt, in *Chromkieselphosphaten* eine neue wichtige Klasse hierher gehöriger Chrompigmente aufgefunden zu haben, welche durch Reduktion von $K_2Cr_2O_7$ in Ggw. von Kieselphosphorsäure und Ca- oder Ba-Phosphat mittels Zucker entstehen. (D. **279**. 139—44. 210—13. 232—35. 284—87.) HEFELMANN.

Ed. Donath, *Fälschungen des Kochenillekarmins.* Eine Probe „Carmin ordinär" bestand aus den Eosinlacken von PbO u. Al_2O_3, gemischt mit $PbSO_4$; eine „Carmin antik" bezeichnete Probe ergab sich als ein Barytlack des roten Korallins (Päonins). Beide Falsifikate zeigten äußerlich große Ähnlichkeit mit dem echten Karmin. (Referent hat schon vor zwei Jahren „Carmin substitute" untersucht, welche neben sehr geringen Mengen Al_2O_3 aus Eosinbleilacken, bez. Gemischen von Eosin- u. Fluoresceïnbleilacken bestanden. Dieselben werden in Amerika in großem Maßstabe hergestellt.) (ChZ. **15**. 522. Brünn. Techn.-chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) HEFELMANN.

Mercier, *Schnelle Prozentbestimmung von Silberbädern.* An Stelle des ungenauen aräometrischen Verfahrens empfiehlt Vf. die MOHR'sche Methode, Titration mit NaCl und $K_2Cr_2O_7$ als Indikator. Man gießt in eine Mensur 20 Tropfen (aus

einem Tropfgläschen) = 1,0 ccm des Bades, neutralisiert u. titriert aus einem gleichen Tropfgläschen mit einer NaCl-Lsg., welche 68,82 g NaCl u. einige Gramm $K_2Cr_2O_7$ im Liter enthält, bis der gebildete Nd. in Weiſs übergeht. Die Anzahl der verbrauchten Tropfen NaCl-Lsg. giebt direkt den Prozentgehalt des Bades an $AgNO_3$ an. (Bull. de la soc. franç. de Phot.; PhotA. **32.** 113—14.) HEFELMANN.

B. **Koulgenko,** *Chlorsilbergelatineemulsion.* Man setzt folgende drei Lsgg. getrennt im Wasserbade an: A. NaCl 11 g, Weiche Gelatine 25 g, Wasser 200 ccm; B. $AgNO_3$ 30 g, W. 50 ccm; C. Harte Gelatine 25 g, W. 250 ccm. Man gieſst C in B u. setzt dann unter tüchtigem Umschütteln A hinzu; darauf läſst man die Emulsion einige Minuten auf dem Wasserbade, u. gieſst in eine Bürette, wo sie bald erstarrt. Man zerteilt sie dann, bringt die Stücke in ein Canevasäckchen, wäscht in flieſsendem W. aus und preſst sie durch die Maschen des Zeuges hindurch. Die Emulsion wird dann im Wasserbade geschm. u. durch Baumwolle filtriert. Vor dem Gieſsen werden die Platten mit einem Untergrunde folgender Mischung versehen: Harte Gelatine 1 g, W. 300 ccm, 2%-ige Chromalaunlsg. 6 ccm. — Diese Emulsion liefert Töne vom hellen Zimmtbraun bis Dunkelbraun. Auf Zusatz von NH_3 erhält man schwarze Töne. — Zum Auskopieren dient folgende Emulsion: A. NaCl 4 g, K-Citrat 4 g, W. 48 ccm; B. Gelatine (gemischt) 16 g, W. 160 ccm; C. $AgNO_3$ 15 g, W. 48 ccm. Man erhält Töne von hellrot bis purpurrot. Die Belichtungszeit beträgt $^1/_2$—$2^1/_2$ Stdn., bei der für Entwickelung gegebenen Vorschrift 1—5 Sekunden. Entwickelt wird mit Eisenoxalat. Das Tonbad ist folgendes: KSCN (1 : 50) 100 ccm, W. 100 ccm, $AuCl_3$-Lsg. (1 : 50) 5 ccm. Fixiert wird in 10%-ig. $Na_2S_2O_3$-Lsg. (Rev. de Phot.; Phot. **32.** 122—23.) HEFELMANN.

Charles F. Mabery, *Über die Zusammensetzung gewisser Petroleumöle und von Raffinierrückständen.* I. *Die Schwefelverbindungen im Ohio-Petroleum von* **Ch. F. Mabery** und **Albert W. Smith.** Bei der Untersuchung von Rohpetroleum aus den Ohio-Ölfeldern wurde ein Gehalt an organischen Schwefelverbb. konstatiert; dieselben finden sich als H_2SO_4-Verbb. in den Raffinierrückständen derselben Öle. Zur Abscheidung dieser Sulfide wurden nach fraktionierter Dest. unter vermindertem Druck die Ndd. benutzt, die dieselben mit Sublimatlösung geben, oder sie wurden aus den Raffinierrückständen gewonnen. Im letzteren Falle wurde mit Ätzkalk neutralisiert, und die entstehenden unbeständigen Kalksalze wurden durch Dest. mit Wasserdampf zersetzt, durch welche die Öle unzersetzt übergetrieben wurden. Es wurden so aus 50 l Abfallsäure 2250 ccm Destillat von $D^{16.5}$. 0,9245 mit 14,97% S erhalten, welches durch fraktionierte 22-malige Dest. bei 100—150 mm Druck in die folgenden Fraktionen zerlegt wurde:

K. bis 76°	80—90°	98—101°	135—145°	148—155°	185—200°
%S 2,60	7,34	18,23	15,52	16,44	14,21

Aus der von 80—90° übergehenden Fraktion wurde durch Behandlung mit konz. HBr ein unl. Additionsprod. erhalten, das schwerer wie W. war, einen der Formel $C_7H_{15}Br$ eines Monobromheptylens (? wohl Monobromheptan, Ref.) entsprechenden Bromgehalt besaſs u. sich mit Brom unter Bildung von „Dibromheptylen“, $C_7H_{14}Br_2$, vereinigte. Es ergiebt sich daraus, daſs die Abfallsäure auſser den S-Verbb. auch ungesättigte S-freie KW-stoffe enthält, in diesem Falle *Heptylen.* Von S-Verbb. wurden aus der Abfallsäure mit Hilfe der Sublimatfällung Ndd. erhalten von der Zus. $(CH_3)_2SHgCl_2$, $(C_2H_5)_2SHgCl_2$, $(C_3H_7)_2SHgCl_2$ und $(C_4H_9)_2SHgCl_2$, die letzteren beiden Körper aber nicht genau mit den den Formeln entsprechenden Hg-Gehalten.

Aus dem Rohöl wurden die Sulfide direkt erhalten, in dem dasselbe fraktioniert destilliert und dann mit wssr. $HgCl_2$ versetzt wurde. Aus der unter 150° übergehenden Fraktion entstand nach Zers. des Nd. durch H_2S und Dest. unter vermindertem Druck ein fast farbloses Öl von D^{20}. 0,8543, dessen unter 50° bei 100 mm sdd. Fraktion die Zus. des *Methylsulfides,* $(CH_3)_2S$, besaſs. Bei 88—92° ging *Äthyl-*

sulfid, zwischen 110—112° ein Öl über, das nach S- und Pt-Gehalt der Platinverb. $[(C_2H_5.C_3H_7)S]_2PtCl_4$ wahrscheinlich *Äthylpropylsulfid* war. Die Anwesenheit von Isopropylsulfid war nicht sicher nachzuweisen, wohl aber in der bei 127—132° sdd., ziemlich großen Fraktion *Normalpropylsulfid*, dessen S-Gehalt, und in dessen Platinverb. $[(C_3H_7)_2S]_2PtCl_4$ der Platingehalt bestimmt wurde. Diese Verb. wurde auch in dem aus dem H_2SO_4-Extrakte des Rohöles dargestellten Prod. in geringer Menge aufgefunden. Dasselbe enthielt keine niedrigeren Sulfide, wohl aber außer S-freien ungesättigten KW-stoffen noch *Äthylpropylsulfid*, K_{100}. 95—100°, K_{760}. 156—160°, *Isobutylsulfid*, K_{100}. 110—115°, K_{760}. 170—176°, *Normalbutylsulfid*, K_{100}. 117—125°, K_{760}. 180—185°, *Butylpentylsulfid*, K_{100}. 135—140°, K_{740}. 185—190°, *Pentylsulfid*, K_{100}. 150—155°, $K_{745\cdot5}$. 205—210° u. *Hexylsulfid*, K_{100}. 160—170° u. K_{760}. 225—235°. Mehr als $^1/_3$ des S-haltigen Prod. destillierte oberhalb des K_{100}. von Hexylsulfid, aber auch bei vermindertem Druck unter starker Zers.

Daß die Sulfide sämtlich schon im natürlichen Rohpetroleum enthalten waren, wurde noch dadurch bewiesen, daß von demselben die bei 150—300° unter gewöhnlichem Druck übergehende Fraktion bei Extraktion mit H_2SO_4, wie durch Fällung mit $HgCl_2$ ganz ähnliche Prod. lieferte; das durch $HgCl_2$-Fällung dargestellte besaß 19,72% S. Bei Behandlung mit H_2SO_4 wurden zuweilen S-freie Öle, die nach Pfeffermünze riechen, in kleinen Mengen erhalten. — Einige der dargestellten Sulfide entsprechen weder im K., noch in der Zus. den bisher bekannten Sulfiden u. werden noch näher untersucht. — Für die fraktionierte Dest. unter vermindertem Druck benutzten die Vff. einen einfachen Apparat, dessen Beschreibung und Zeichnung gegeben wird. (AmCh. **12**. 232—43. Case School of applied Science.) Bodländer.

Patente.

Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. *Darstellung von Salzen der p-Diamidodiphenoxylessigsäure.* Durch Reduktion der aus der o-Nitrophenoxylessigsäure zu erhaltenden Azo-, bez. Azoxyphenoxylessigsäure mit Zinnchlorür in salzsaurer Lsg., oder durch Erwärmen der mittels Zinkstaub u. Natronlauge aus der Nitrophenoxylessigsäure erhaltenen Hydrazoverb. mit Mineralsäuren wird eine indifferente, in W. u. verdünnten Säuren fast unlösliche Verbindung von der Zus. $C_{16}H_{12}N_2O_4$ erhalten, welche als ein Anhydrid der p-Diamidodi-o-phenoxylessigsäure anzusehen ist. Dieselbe löst sich in Alkali anfänglich unverändert auf; bei längerer Einw. tritt jedoch Hydratisierung unter Bildung der Alkalisalze ein. (Pbl. **12**. 156. DRP. 55506. 12/7. 90.)

Farbwerk Griesheim a. M., Wm. Noetzel & Co., Griesheim a. M. *Darstellung eines rotvioletten Farbstoffes aus Nitrosodimethylanilin u. o-Toluidin.* Bei der Einw. von 1 Mol. salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf 2 Mol. o-Toluidin in der Wärme u. in Ggw. von Salzsäure wird ein rotvioletter, wasserlöslicher Farbstoff erzeugt. Es wird bei diesen Verhältnissen die früher beobachtete Bildung schmieriger oder teerartiger Nebenprodukte vermieden. Die Schmelze löst sich leicht in heißem W. auf, u. wird der Farbstoff aus dieser Lsg. ausgesalzen. (Pbl. **12**. 156. DRP. 55532. 2/10. 89.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M. Verfahren zur *Darst. von Benzoyl-Guajacol.* Für die Verwendung des Guajacols als Medikament war der schlechte Geschmack desselben, sowie seine lokal reizende Wirk. in konzentriertem Zustande ein wesentliches Hindernis. Nach Angabe von J. Bongartz läßt sich dieser Übelstand vermeiden, indem man das Guajacol durch Behandlung mit Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid in den Benzoësäureäther überführt. Dieser Benzoësäureäther wird durch den Magensaft allmählich verseift. Es soll dieser Äther unter dem Namen „Benzosol" Verwendung in der medizinischen Praxis finden. (Pbl. **12**. 190. DRP. 55280. 6/4. 90.)

Schluß der Redaktion: den 19. Mai 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band I. No. 24. 10. Juni.

Apparate.

Francis R. Japp, *Das „Gravivolumeter", ein Instrument, durch welches aus dem beobachteten Volum eines einfachen Gases direkt das Gewicht des Gases erhalten wird. Vorläufige Mitteilung.* Der vom Vf. angegebene Apparat beruht auf dem nämlichen Prinzip wie das von LUNGE beschriebene Gasvolumeter (**90**. I. 745, vergl. auch LUNGE u. NEUBERG **91**. I. 773) u. ist auch ähnlich eingerichtet, hat aber den Vorzug, dafs man mit demselben Apparate das Gewicht verschiedener Gase direkt aus den abgelesenen Kubikzentimetern erhält, indem 1 ccm einem Milligramm entspricht. Zu dem Zwecke erhält das Regulatorrohr mehrere mit den Bezeichnungen N_2, CO_2, O_2 etc. versehene Marken, von denen die bei N_2 z. B. bei einem Volum von 31,4 ccm vom Hahne an gerechnet angebracht ist. Denn da 25 mg trockener Stickstoff bei 0° u. normalem Druck ein Volum von 31,4 ccm einnehmen, so müssen sie auf ein Volum von 31,4 ccm gebracht werden, damit je 1 ccm einem Milligramm entspricht. Zur Anwendung des Gravivolumeters führt man das Gas in die Pipette über, mifst die Temperatur der Luft u. den Barometerdruck u. berechnet, welchem Volum 25 ccm trockener Luft von 0° u. 760 mm, wenn feucht bei der Beobachtungstemperatur u. dem Luftdruck gemessen, entsprechen. Dieses Volum Luft wird in das Regulatorrohr eingelassen u. der Hahn desselben wird geschlossen. Will man z. B. das Gewicht einer gewissen Menge Stickstoff ermitteln, die im Mefsrohr enthalten ist, so läfst man das Quecksilberreservoir sinken, bis das Gas im Regulatorrohr sich an der Marke für Stickstoff befindet, u. sorgt durch Heben oder Senken des Rohres dafür, dafs der Quecksilberspiegel im Mefsrohr u. im Regulatorrohr gleich hoch steht; dann entspricht jedem Kubikzentimeter Gas im Mefsrohr 1 mg Stickstoff. Denn da im Regulatorrohr 25 ccm trockene Luft vom normalen Druck und Temperatur auf 31,4 ccm ausgedehnt sind, so mufs das im Mefsrohr enthaltene Gas, da Druck, Temperatur u. Sättigung mit W. die nämlichen sind (die Wandungen beider Rohre sind mit W. befeuchtet), im selben Verhältnis ausgedehnt worden sein, so dafs 25 ccm Normalstickstoff auch 31,4 ccm entsprechen oder eine kleinere Menge einem entsprechend kleineren Volum, u. da 25 ccm Stickstoff 31,4 mg wiegen, so ist jeder Kubikzentimeter = 1 mg Stickstoff. Unter Anwendung der Marken für CO_2, O_2 etc. kann in derselben Weise das Gewicht dieser Gase festgestellt werden. Beim Wasserstoff bringt man die Marke so an, dafs 1 ccm = 0,1 mg ist. Läfst man das Quecksilber im Regulatorrohr bis zur Marke von 25 ccm steigen, so ist das gleichzeitig im Mefsrohr erhaltene Volum das des betreffenden Gases unter normalem Druck bei 0° u. Trockenheit, u. der Apparat kann dann als Gasvolumeter dienen. Der Vf. beabsichtigt, die Anwendbarkeit des Apparates zu prüfen u. die geeignetste Form für denselben zu ermitteln. (LChS. [16/4.*]; ChN. **63**. 223—24.) BODL.

C. Hensgen, *Apparat zum Trocknen, Reinigen und Absorbieren von Gasen und Dämpfen.* Der in Fig. 84 gezeichnete Apparat beruht auf demselben Prinzip wie die entsprechenden Apparate der chemischen Grofsindustrie, z. B. der Gloverturm, u. ist so kompendiös, dafs er nur den Raum von 2 Quadratdezimetern benötigt. — Das zu trocknende u. zu reinigende Gas tritt durch das Rohr *E* ein, durchströmt von unten nach oben das Absorptionsrohr *R* u. geht durch das Verbindungsrohr *v* in das

Abzugsrohr, aus welchem es bei *A* austritt. *A* liegt in derselben Höhe wie *E*. Der Scheidetrichter *F* enthält die Absorptionsflüssigkeit, welche tropfenweise nach *R* abfließt. Da der Raum über der Absorptionsflüssigkeit in *F* mit *R* mittels der Röhre Tv_1 kommuniziert, so steht die Fl. oberhalb u. unterhalb des Hahnes des Trichters *F* unter demselben Druck. Die erschöpfte Absorptionsflüssigkeit sammelt sich in *S*, von wo aus man dieselbe mittels Heber nach *C* entfernen kann. Der Apparat läßt sich in die Teile M, N u. O zerlegen, leicht verpacken u. reinigen. Wenn das Gas zu Versuchen verwandt wird, bei denen es einen solchen Druck zu überwinden hat, daß die Fl. aus *S* herausgedrängt und bei *C* entweichen würde, taucht man *C* in Hg oder in eine andere Fl. ein. *R* füllt man, wenn H_2SO_4 als Absorptionsflüssigkeit dient, mit sehr dicken u. sehr dünnen Glasstücken, welche besser wirken als Glasperlen oder kleine Glasstückchen allein. Für geringe Mengen eines schwachen Gasstromes braucht *R* nur 3 cm weit u. 20 cm lang zu sein, für größere Mengen eines starken Gasstromes genügt ein 40 cm langes Rohr *R* derselben Weite. — Dr. GEISSLER's Nachf. in Bonn fertigt den App. (RPB. **9**. 305—8.) HEFELMANN.

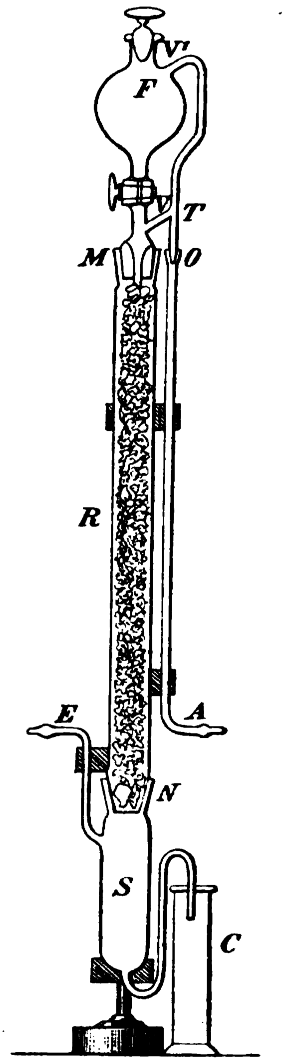


Fig. 84.

H. L. Wells, *Über eine automatische Sprengel'sche Pumpe.* Der in Fig. 85 gezeichnete Apparat gestattet, ununterbrochen Hg zu dem oberen Ende einer SPRENGEL'schen Pumpe zu heben. — Bei *A*, Fig. 85, tritt W. unter Druck ein, fließt in die kleine Flasche u. aus dieser aufwärts durch *B*. Am unteren Ende von *M* u. in der Flasche befindet sich ein Ventil *V*, das den Eintritt einer Fl. gestattet, sich aber durch Druck von der entgegengesetzten Seite schließt. Gießt man nun Hg in *M*, so fließt dieses in die Flasche, wenn der Druck der Hg-Säule denjenigen der Wassersäule in *B* übersteigt u. die darin stattfindende Reibung; die Hg-Säule sei $^1/_4$—$^1/_5$ so hoch als die Wassersäule u. zu große Reibung vermieden. Das Hg steigt nun in *B* bis beinahe an das Niveau in *M*; alsdann schließt sich das Ventil, u. das Hg wird durch das W. bis zum Ausgang des Rohres getragen. Tritt Hg hier aus, so öffnet sich das Ventil von neuem, und derselbe Vorgang wird wiederholt. Der Apparat wird *Quecksilberheber* genannt. *V* kann die Form des BUNSEN'schen Ventils, aus starkwandigem Gummischlauch, oder, noch besser, die in Fig. 86 *a* u. *b* versinnlichte Form haben. *b* ist ein dünnwandiges Glasrohr, in das eine enge Öffnung eingeschliffen ist, *a* ein weicher, dünnwandiger Gummischlauch, welcher eng an *b* schließt u. bis zur Mitte angeschnitten ist. Man zieht *a* über *b*, so daß sich die Öffnungen gegenüberstehen. Das Ventil sei groß genug, um das Hg schnell zu speisen.

Fig. 87 zeigt eine SRENGEL'sche Pumpe in Verb. mit dem Quecksilberheber. (Die Glasrohre sind gekürzt, andere Teile vergrößert gezeichnet.) Das W. tritt bei

E ein, trägt das Hg durch *H* hinauf u. schliefst durch *F* ab, während das Hg durch das Abschlufsrohr in *C* der SPRENGEL'schen Pumpe austritt. Der ganze Apparat ist 240 cm hoch, die Rohre *E, H* u. *F* sind 5—6 mm lichtweit. *H* ist kurz nach dem Austritt aus *A* nach unten gebogen, um die Höhe der Hg-Säule zu verlängern. *I* u. *J* verhindern den Eintritt von Luft, W. oder H_2SO_4, welche etwa in *C* sind, in die eigentliche Pumpe. *I* ist 8—10 mm lichtweit u. 90 cm lang, *J* $3\frac{1}{2}$ mm lichtweit u. 85 cm lang; *K* 3 mm lichtweit u. 150 cm lang Das Fallrohr sei möglichst weit u. lang. *N* ist ca. 5 cm lang u. 12 mm lichtweit; es ist von einem gröfseren (in der Figur fehlenden) Rohr umgeben, mit konz. Glycerin oder Hg gefüllt u. durch Kautschukstopfen geschlossen. Rohr *G*, mit dem das zu entleerende Gefäfs verbunden ist, besteht aus starkwandigem Glase u. hat enges Lumen. Der höchste Punkt

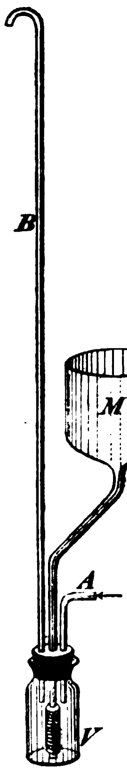


Fig. 85.

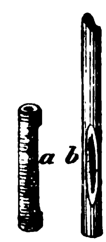


Fig. 86.

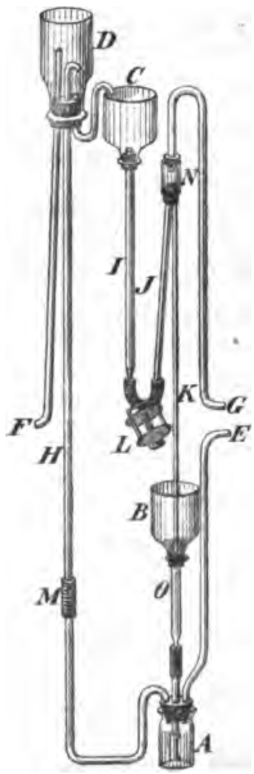


Fig. 87.

der Krümmung von *G* liege etwas höher als das mögliche Niveau in *C*. *O* ist oben 8—10 mm, unten 6 mm weit. Der Abstand von *B* u. *A* beträgt 50 cm, kann jedoch bei entsprechendem Wasserdruck auf 60 cm erweitert werden; im letzteren Falle verlängert man thunlichst den ganzen Apparat. Zum Betriebe des Apparates genügt ein etwas geringerer Druck, als ihn eine gewöhnliche Wasserstrahlpumpe erfordert. *A* soll gerade Raum zum Einsetzen der drei Rohre bieten; der Pfropf ist mit Draht zu befestigen. — Als Stativ dient ein 30 cm breites vertikales Brett, das in einen Fufs von 60 Quadratzentimetern eingelassen ist. *B, C* u. *D* sind so in das Brett ein-

gepafst, dafs die Rohre auf dessen Fläche ruhen. — Man setzt den Apparat in Gang, indem man einen Wasserstrahl langsam durchfliefsen läfst u. dann Hg in *B* giefst. Der geeignetste Druck ist zu ermitteln; man stellt die Pumpe ab, indem man *L* schliefst, den Hg-Überschufs nach *C* steigen läfst u. dann das W. abstellt. Durch Eingiefsen von konz. H_2SO_4 in *C* kann man verhüten, dafs das in die SPRENGEL'sche Pumpe fliefsende Hg Wasserteilchen trägt. (B. **24.** 1037—40. 27/4. [3/3.] New-Haven. Conn. Sheffield-Lab.) HEFELMANN.

Organische Chemie.

H. Laspeyres u. **K. Busz**, *Mitteilungen aus dem mineralogischen Museum der Universität Bonn. III. Teil.* Nr. 15—19 vergl. unter „Min. u. geol. Chemie".

20. **K. Busz**, *Krystallformen organischer Verbindungen.* a. *Diphenylchloressigsäureäthyläther*, $(C_6H_5)_2{=}CCl.CO_2.C_2H_5$; F. 43°; die prismatischen Krystalle sind triklin mit a : b : c = 0,60157 : 1 : 0,50477; bc = 95° 6′ 41″; ac = 105° 11′ 21″; ab = 132° 36′ 30″.

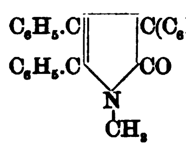
b. *Diphenyl-p-toluidoessigsäureäthylester*, $(C_6H_5)_2{=}CNHC_7H_7CO_2.C_2H_5$; F. 137°; die durch 001 u. 110 bestimmten Krystalle sind monoklin mit a : b : c = 1,4383 : 1 : 0,9593; ac = 48° 25′ 58″.

c. *Benzilsäuremethyläther*, $(C_6H_5)_2{=}COH.CO_2.CH_3$; F. 74—75°; die tafelförmigen Krystalle wurden früher von E. JENSSEN für monoklin gehalten, erwiesen sich aber als triklin mit a : b : c = 0,4313 : 1 : 1,2172; bc = 74° 41′ 39″; ac = 97° 1′ 55″; ab = 84° 57′ 44″.

d. *Methylbenzilsäureanilid*, $(C_6H_5)_2{=}CO_2.CH_2.CONHC_6H_5$; F. 149—150°; die dünn tafelförmigen Krystalle sind rhombisch mit a : b : c = 0,6434 : 1 : 0,4878.

e. *Benzilsäureanilid*, $(C_2H_5)_2{=}COH.CO.NH.C_6H_5$; F. 175°; die prismatischen Krystallnadeln sind monoklin mit a : b : c = 0,9730 : 1 : 0,8964; ac = 86° 16′ 47″. Die unter a bis e beschriebenen Derivate der Benzilsäure sind von KLINGER und L. SCHMITZ dargestellt.

f. *1-Methyl-3-diphenyl-4,5-phenylpyrrolon*, F. 159°; die meist gekrümmten Flächen erlauben nur annähernde Messungen der monoklinen Krystalle, an denen 010, 021, 210 formbestimmend sind; a : b : c = 0,79308 : 1 : 0,92799; ac = 89° 41′.



g. *Verbindung* $C_{22}H_{18}N_2O$, aus Benzoylphenylpropionsäure u. Phenylhydrazin bei Dest. im Vakuum entstanden; F. 110°; die nach 010 tafelförmigen Krystalle sind rhombisch mit a : b : c = 0,86112 : 1 : 0,43096. Die beiden zuletzt genannten Körper wurden von KLINGEMANN dargestellt. (ZKr. **19.** 8—34. 8/5. Bonn.) NIES.

Aignan, *Konstitution der wässerigen Weinsäurelösungen.* Die Weinsäure besteht in wss. Lsg. im polymeren Zustande, $(C_4H_6O_6)_3$, teilweise dissociiert nach dem Gesetze, welches die Diskussion der Verss. von BIOT angiebt. Diese Zus. der Weinsäure steht im Einklange mit den Angaben, welche man verschiedenen Verss. von BERTHELOT, RAOULT u. OSTWALD über die verschiedenen Weinsäuren, u. von LÜDEKING über die Säuren der fetten Reihe entnehmen kann. (Cr. **112.** 951—53. [27/4.*].) SACHSSE.

Raymond Vidal, *Einwirkung von Hydroxylverbindungen auf Nitrüre und Hydronitrüre.* Um eine einfache Methode zur Darst. von Aminen zu finden, untersuchte Vf. die Einw. von Nitrüren auf Alkohole. Bei der Anwendung von metallischen Nitrüren wurden nur Ammoniak u. KW-stoffe der Äthylenreihe erhalten, bessere Resultate ergaben die Nitrüre der Metalloide. Läfst man auf Phospham,

PN_2H, Alkoholdämpfe, Methyl- oder Äthylalkohol bei 150—200° einwirken, so bildet sich Metaphosphat des primären Amins, während sich A. mit stark ammoniakalischem Geruche nach einem sekundären Amin verflüchtigt. Das Metaphosphat stellt eine teigige M. dar, die beim Abkühlen fest wird u. freie Metaphosphorsäure, sowie unangegriffenes Phospham enthält. Die Lsg. dieses Prod. in W. entwickelt mit Alkali Methyl- oder Äthylamin, je nach dem angewandten A. Die alkoh. Lsg. hinterläſst beim Sättigen mit einer Säure einen krystallinischen Rückstand, der mit Ätznatron ein sekundäres Amin mit Spuren eines primären Amins abgiebt. Operiert man bei dieser Rk. im geschlossenen Gefäſse unter Druck, so erhält man bessere Resultate. Die Einw. des A. auf das Phospham erfolgt nach:

$$PN_2H + 4ROH = PO_4H(NH_2R_2)_2.$$

Aber das so erhaltene Phosphat verliert durch die Wärme ein Mol. A. u. läſst ein sekundäres Amin entstehen, während das primäre als Metaphosphat zurückbleibt:

$$PO_4H(NH_2R_2)_2 = ROH + PO_3NH_3R + NHR_2.$$

Vf. will die Unters. noch auf andere Alkohole ausdehnen. (Cr. **112**. 950—51. [27/4.*].)
SACHSSE.

Alfred C. Chapman, *Verbindungen der Dextrose mit den Oxyden von Nickel, Chrom und Eisen.* Fügt man eine Lsg. von Nickelhydroxydul in konz. wss. NH_3 zu einer konz. Lsg. von Glykose in 90°/₀ig. A., so entsteht ein grüner, amorpher, in W. u. A. unl. Nd. der Formel $C_6H_{12}O_6.2NiO + 3H_2O$. Um die Chromverb. darzustellen, l. man Glykose im Überschusse in einer wss. Lsg. von Chromchlorid und gieſst die Lsg. in einen Überschuſs von kalter, konz. NH_3-Fl. Das ausgefällte Chromhydroxyd l. sich zum Teil beim Stehen wieder auf u. die so erhaltene purpurfarbene Lsg. giebt, wenn man sie in 90°/₀ig. A. gieſst, einen lilafarbenen Nd., der amorph, in A. u. W. unl. ist u. getrocknet die Zus. $C_6H_{12}O_6.Cr_2O_3 + 4H_2O$ besitzt. Fügt man zu einer Lsg. von Ferrichlorid, die Glykose im Überschusse enthält, NH_3, so bildet sich ein roter Nd., der sich beim Stehen schnell wieder auflöst. Gieſst man die rot gefärbte Lsg. in 90°/₀ ig. A., so bildet sich ein roter, flockiger Nd. des Eisendextrosats. Die feuchte Verb. l. sich leicht in W. zu einer roten Fl., die durch NH_3, Ferrocyankalium oder Rhodankalium nicht zers. wird. Die getrocknete Verb. ist orangerot, amorph, unl. in W. u. A. u. hat die Formel $2C_6H_{12}O_6.3Fe_2O_3 + 3H_2O$. (LChS. [16/4.*]; ChN. **63**. 222—23.) BODLÄNDER.

Maquenne, *Trehalose.* Dieselbe wurde aus persischer Trehala vom Vf. selbst dargestellt. 650 g der Konkretionen lieferten 135 g reine Trehalose. Die Formel des krystallisierten Prod. war $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$, in Übereinstimmung mit anderweiten Angaben. Bei Einw. von Säuren auf Trehalose wird nur Glykose erhalten. Erhitzt man Trehalose mit überschüssigem Essigsäureanhydrid u. einem Stückchen Chlorzink, so erhält man das bei 97—98° schm. Acetin, $C_{12}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_8$. Die Trehalose ist also ein achtatomiger A., isomer mit den eigentlichen Saccharosen u. verwandt mit der Maltose, indem sie wie diese bei Einw. von Säuren nur Glykose giebt. Sie unterscheidet sich von derselben aber durch das Fehlen der Aldehydfunktion u. steht in dieser Beziehung der Saccharose nahe. (Cr. **112**. 947—50. [27/4.*].)
SACHSSE.

E. R. Moritz, *Einfluſs der Art und Menge der Maltodextrine (Amyloïne) in den Würzen.* Die Maltodextrine sind Verbb. von Maltose mit Dextrinen. Vf. bespricht deren Eigenschaften u. hebt hervor, daſs ein Zuviel u. ein Zuwenig von denselben für das Bier gleich schädlich ist. Die Art der Maltodextrine, ob sie im Verhältnisse zum Dextrin mehr oder weniger Maltose enthalten, ist gleichfalls für verschiedene Biere von Bedeutung. (Transactions of the Institute of Brewing **4**. 141 bis 158. April.) SACHSSE.

Berthelot u. **G. André,** *Humussubstanzen.* Vff. beschränken ihre Unters. zunächst auf die durch Einw. von Säuren auf Rohrzucker darstellbaren sogen. Ulminsäuren u. Ulminsubstanzen. Die braune, unl. Verb., welche durch Einw. von HCl auf Zucker entsteht, muſs als ein kondensiertes Anhydrid (oder ein Gemenge von solchen) von gewissen Säuren angesehen werden, welche bei der Umwandlung des Zuckers entstehen. Unter dem Einflusse verd. Alkalien schwillt dieses Anhydrid nach Art der Kolloide auf, u. es tritt ein Gleichgewichtszustand ein, wobei sich gleichzeitig eine geringe Menge basischer l. Salze, u. als Hauptprod. unl. Salze bilden. Die Unlöslichkeit der letzteren ist so groſs, daſs sie dem W. beinahe alles Kali oder Natron entziehen können. Es bestehen zwei Reihen von Salzen, die einen, die sich in konz. alkal. Fll. bilden, enthalten nahe die dreifache Menge Alkali von dem, was der Auswaschung bis zuletzt widersteht u. endgültig zurückbleibt. Das letztere unl. Salz wird vollständig von überschüssiger verd. HCl zers. Bringt man andererseits das ursprüngliche braune Anhydrid in Berührung mit einer Chlorkaliumlsg., so wird eine Spur desselben zers., wobei HCl frei wird. (Daſs Humussäuren Mineralsalze zers. können, ist eine längst bekannte Thatsache. D. Ref.) Natron, Baryt u. Kalk verhalten sich fast wie Kali, Ammoniak bildet Amide.

Vff. haben nun zwei Humussäuren dargestellt, von welchen die eine der Formel $C_{36}H_{14}O_{12}$, die andere der Formel $C_{36}H_{16}O_{14}$ entsprach. Erstere wird *Humussäureanhydrid*, letztere *Humussäure* genannt. Bringt man die Säure oder das Anhydrid in Berührung mit W., so schwillt es auf, nimmt eine gelatinöse Beschaffenheit an u. verhält sich wie ein Kolloid. In Berührung mit verd. Kalilauge geht der gröſste Teil in ein unl. Kalisalz, $C_{36}H_{15}KO_{14}$, über, welches mit dem angeblichen Ulmin von MALAGUTI identisch zu sein scheint, der die Ggw. von Kali übersah. Der kleinere Teil, ungefähr $^1/_5$ des ursprünglich angewandten Anhydrids, bildet ein basisches, l. Salz, aus welchem Schwefelsäure die braune Säure mit ihrer früheren Zusammensetzung wieder ausfällt.

Das unl. Salz ist den Vff. namentlich mit Rücksicht auf die Bodenabsorption interessant (wobei es dem Ref. scheint, als ob Vff. die Absorption der Alkalien durch die Humussubstanzen als eine noch unbekannte Thatsache ansehen). Durch Behandlung mit k. W., ja selbst mit sd. W. wird das Salz kaum zers., HCl entzieht das Kali vollständig, CO_2 dagegen kaum wahrnehmbar. Auſser diesem unl. Salze besteht noch ein zweites, welches sich bei Berührung der Humussäure mit überschüssigem Kali, ohne auszuwaschen, bildet, u. dessen Zus. $C_{36}H_{13}K_3O_{14} + n\,H_2O_2$ ist, u. endlich noch ein drittes, wahrscheinlich $C_{36}H_{10}K_6O_{14} + m\,H_2O_2$. Auch mit Natron entstehen in derselben Weise ähnliche Salze, ebenso mit Baryt.

Digeriert man das Humussäureanhydrid einige Tage mit verd. Ammoniak, so erhält man eine unl., gelatinöse M., welche 20% Ammoniak enthält. Man wäscht mit k. W. bis zur neutralen Rk. u. trocknet bei 40° im Wasserstoffstrome, wobei kaum wahrnehmbare Verluste an Ammoniak eintreten. Bei 100° verflüchtigt sich dagegen NH_3. Kocht man den Rückstand mit W. u. Magnesia, so entweicht wieder NH_3, u. es bleibt endlich eine Substanz, $C_{72}H_{33}NO_{26}$, die ein Amidoprod. darstellt, entstanden aus 2 Mol. der Humussäure. (Cr. **112**. 916—22. [27/4.*].) SACHSSE.

H. Gordon, *Untersuchungen über die Bildung von Substitutionsprodukten.* ARMSTRONG hatte bei Erwärmung von p-Bromdi-o-nitrophenol mit Brom o-Brom-o-p-dinitrophenol erhalten, u. der Vf. wollte diese u. ähnliche Arten der Umlagerung nochmals untersuchen. Läſst man bei gewöhnlicher Temperatur Brom auf eine essigsaure Lsg. von Di-o-nitrophenol einwirken, so entsteht nur *p-Bromdi-o-nitrophenol*, bei 100° aber ein Gemisch von diesem mit *o-Brom-o-p-dinitrophenol.* Dieses Gemisch wird bei längerer Erwärmung auf 100° mit kleinen Mengen Brom allmählich in reines o-Brom-o-p-dinitrophenol übergeführt. Etwas Ähnliches geht bei Nitrierung von Brom-

phenol vor. KÖRNER hatte dabei p-Bromdinitrophenol, HÜBNER u. BRENKEN o-Bromdinitrophenol erhalten. Wahrscheinlich waren in den beiderseitigen Versuchen die Bedingungen nicht dieselben, da auch hier eine Umlagerung stattfindet. Bei Erhitzung einer essigs. Lsg. von *p-Bromdi-o-nitrophenol* mit einigen Tropfen HNO_3 auf 100° entsteht nach kurzer Zeit *o-Bromdi-o-nitrophenol*. Bei den entsprechenden Chlorsubstitutionsprodd. konnte eine solche Umlagerung nicht nachgewiesen werden, da Chlor auf die Lsg. von Dinitrophenol in Essigsäure bei 100° nicht einwirkt; erst als Chlor in eine auf 105° erwärmte Lsg. des Di-o-nitrophenols in Antimonpentachlorid eingeleitet wurde, fand Einw. statt, bei welcher sich aber nur *p-Chlordinitrophenol* bildete. Auch durch Einw. von Brom auf p-Chlordi-o-nitrophenol entstand nur ein Prod., das p-Chlor-o-brom-o-nitrophenol; es konnte also hierbei keine Umlagerung nachgewiesen werden. Wenn dieselbe beim Bromdinitrophenol stattfindet, so geschieht dies wahrscheinlich dadurch, daſs das Brom zuerst mit dem Nitrokörper zu einer Verb. zusammentritt, bei deren Spaltung Br u. NO_2 die Plätze wechseln. Bei der Chlorverb. erfolgt ein solcher Wechsel wahrscheinlich deshalb nicht, weil das Chlor fester als das Brom gebunden ist. — Die Angabe von ARMSTRONG, daſs die o-p-Dichlorphenol-o-sulfosäure sich beim Erhitzen mit H_2SO_4 in Di-o-chlor-p-phenolsulfosäure umlagere, bestätigte sich nicht; wahrscheinlich enthielt das von ARMSTRONG verwendete, durch Einw. von Chlor auf Phenol erhaltene o-p-Dichlorphenol etwa Di-o-chlorphenol.

Bei Chlorierung von Phenol durch SO_2Cl_2 entsteht ebenso wie durch Chlor ein Gemenge von p- u. o-Chlorphenol. Läſst man Brom einwirken, so wird nur p-Bromphenol gebildet. Durch Behandlung von p-Nitrophenol mit SO_3HCl entsteht nicht eine Sulfosäure, sondern das Sulfat, welches sich durch Erhitzung auf 100° nicht in die Sulfosäure umwandelt. Auch das o-Nitrophenol bildet wahrscheinlich zuerst das Sulfat, welches sich aber schnell in die Sulfosäure umlagert. Wird dagegen p-Nitrophenol mit 2 Mol. SO_3HCl auf 100° erwärmt, so entsteht etwas Sulfosäure. m-Nitrophenol geht ebenfalls leicht in das Sulfat über, u. dieses wird auch durch Erwärmung nicht in die Sulfosäure umgewandelt. (LChS. [16/4.*]; ChN. **63**. 221—22.) BODLÄNDER.

Pietro Biginelli, *Einwirkung von Methylchloroform auf Phenol bei Gegenwart von Kali und Natron.* Vf. untersuchte diese Rk., um dadurch nach der Gleichung:

$$C_6H_5OH + R{-}CCl_3 + 4KOH = C_6H_4\begin{cases}OH\\CO{-}R\end{cases} + 3KCl + 3H_2O$$

zu Oxyketonen zu gelangen. Das erhaltene, in Ä. ll., in A. weniger l., krystallinische Prod. schm. bei 95—96° u. hat die Zus. $C_{14}H_{12}O_2$. Es verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin u. enthält also keine Ketongruppe. Vf. vermutet als Formel $\begin{matrix}C_6H_5O\\C_6H_5O\end{matrix}{>}C{=}CH_2$, was durch die Thatsache bestätigt wird, daſs die Verb. Brom addiert u. dadurch in die bei 125° schm. krystallinische Verb. $\begin{matrix}C_6H_5O\\C_6H_5O\end{matrix}{>}CBr - CBrH_2$ übergeführt wird, welche beim Kochen mit alkoh. Kali ihr Brom wieder abgiebt. Ein zweites Prod., welches sich neben der genannten Äthylidenverb. in Gestalt eines dunkelroten Öles bildet, hat die Zus. $C_8H_8O_2$, also die eines Oxyacetophenons. Es lieſs sich indes weder mit Phenylhydrazin, noch mit Hydroxylamin eine Verb. erhalten. (Gz. **21**. 260—63. 15/3. Mailand. Labor. d. landwirtsch. Hochsch.) SACHSSE.

R. E. Hughes, *Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf aromatische Säurechloride.* Der Vf. wollte prüfen, ob in ähnlicher Weise wie in Ggw. von $AlCl_3$ Benzol mit Acetylchlorid nach der Gleichung reagiert:

$$CH_3.COCl + C_6H_6 = C_6H_5.CO.CH_3 + HCl,$$

eine innere Kondensation stattfinden würde, wenn man Zimtsäure- u. Hydrozimt-

säurechlorid mit $AlCl_3$ erwärmt. Fände eine solche Rk. statt, so müfsten Pentamethylenderivate entstehen:

$$C_6H_5.CH:CH.COCl = C_6H_4<^{CH}_{CO}>CH + HCl.$$

Die Chloride wurden in PAe. gelöst, resp. damit gemischt u. mit $AlCl_3$ erwärmt. Beim Zimtsäurechlorid trat bei 80—90°, beim Hydrozimtsäurechlorid bei 50° eine namentlich bei letzterem heftige Rk. ein. Indessen konnten die entstehenden Prodd. bisher noch nicht bestimmt werden.

Hydrozimtsäurechlorid, $C_6H_5.CH_2.CH_2.COCl$, hat K_{12}. 117—119°; die Eigenschaften der Verb. sind denen des Benzoylchlorides sehr ähnlich u. von denen des Zimtsäurechlorides verschieden; letzteres ist sehr inaktiv u. wird nur langsam durch W. oder Ätzalkalien zers. Das *Hydrozimtsäureamid* krystallisiert aus h. A., in welchem es ll. ist, in sternförmig gruppierten Nadeln vom F. 82°; es ist ll. in h. W. Das Anilid krystallisiert aus h. A. in gelben Tafeln vom F. 92°. — Benzoyl- und Cinnamylchlorid können voneinander leicht getrennt werden durch Behandlung der Mischung mit Phosphorpentachlorid u. Destillation unter vermindertem Drucke. Der bei 100 mm Druck unterhalb 95° übergehende Anteil ist Benzoylchlorid. (LChS. [16/4.*]; ChN. **63.** 224.) Bodländer.

Pietro Biginelli, *Saligeninoxyessigsäure*, $C_9H_{10}O_4$. Vf. liefs Monochloressigsäure bei Ggw. von Natron auf Saligenin einwirken. Das Prod. wurde mit der berechneten Menge SO_2 zers. u. die so erhaltene Säure aus W. auskrystallisiert, wobei sie in weifsen, glänzenden, bei 120° schm. Nadeln sich abschied. Das Silbersalz der Säure $C_9H_9O_4Ag + 2H_2O$ krystallisiert mit 2 Mol. W., von welchen es das eine leicht, das andere schwer verliert, wobei es anfängt, sich gelb zu färben. Durch Behandlung desselben mit CH_3J erhält man einen Methyläther, der die Formel $C_{19}H_{20}O_7$ besitzt, die sich als:

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_2.COO—CH_2.C_6H_4—O.CH_2.COOCH_3\\CH_2OH\end{cases}$$

auffassen läfst. Diese Formel wird durch das Folgende bestätigt. Beim Erwärmen der Saligeninoxyessigsäure verliert dieselbe W. und verwandelt sich in $C_{18}H_{16}O_6$, welche bei 140° schm. Diese Formel ist die verdoppelte Formel der Saligeninoxyessigsäure weniger 2 Mol. W. Die einfache Formel $C_9H_8O_3$ würde die der Hydrocumarilsäure sein, mit welcher die fragliche Verb. nicht identisch ist, so dafs nur die verdoppelte Formel oder:

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_2—COOCH_2\\CH_2—OOC—CH_2O\end{cases}C_6H_4$$

übrig bleibt. (Gz. **21.** 257—60. 15/3. Mailand. Laboratorium der landwirtschaftl. Hochschule.) Sachsse.

Carl Böttinger, *Über die Gerbsäure des Eichenholzes.* Die Eichenholzgerbsäure (Quercinsäure, Quercin), $C_{15}H_{12}O_9$ (ein Multiplum von $C_5H_4O_3$), wird in schwach sd., alkal. Lsg. mittels Natriumamalgam zu Verbb. reduziert, deren empirische Formel dem Ausdrucke $C_5H_6O_2$ entspricht oder doch in naher Beziehung zu demselben steht. Ein Teil der Eichenholzgerbsäure entzieht sich bei wenig energischer Behandlung der Reduktion, ein Teil wird hingegen durch das Alkali u. den Luftsauerstoff verbrannt. Der Zutritt des letzteren macht sich auch an der intensiven Farbentwickelung der Flüssigkeitsschicht, welche beim Umschwenken an den Wandungen des Gefäfses herabläuft, bemerkbar. Die Reduktionsprodukte der Aceteichenholzgerbsäure sind: 1. *Hydroquercinsäure*, $C_{15}H_{18}O_7$ oder $C_{15}H_{16}O_6$ (grau mit einem geringen Stich ins Braune, Geschmack bitter, wl. in k. W., l. in sd. W., ll. in A.). Dieselbe ist noch ein Ä. (Abspaltung von CH_3 und CO_2 beim Erhitzen mit HCl), ist hygroskopisch,

giebt bis zur Zus. $C_{15}H_{16}O_6$ W. ab, welch' letztere Formel den näheren Abkömmlingen zu Grunde liegt. Die Hydroquercinsäure enthält Hydroxylgruppen [Acetylverbindung $C_{15}H_{14}(C_2H_3O)_2O_6$, braungraues Pulver], ist einbasisch [$(C_{15}H_{15}O_6)_2Ba$; $(C_{15}H_{15}O_6)_2Pb$, voluminöse, amorphe Salze] und entsteht aus dem Quercin, $C_{15}H_{12}O_9$ durch Verlust von 3 At. Sauerstoff und Aufnahme von 4 At. Wasserstoff. Die Bildung derselben aus Quercin ist unter der Auffassung der letzteren als das Anhydrid einer der Gallussäure nahe stehenden Glyoxylsäure und der Annahme der Reduktion der Carboxylgruppe verständlich. 2. *Querlakton*, $C_6H_6O_2$ (schm. in sd. W., wl. in sd. W., ll. in A., Ä., weißgraue Masse), giebt in mit Essigsäure neutralisierter, ammoniakal. Lsg. mit Bleiacetat einen weißen, amorphen Nd. des Salzes $(C_5H_7O_3)_2Pb$. Dem ganzen Verhalten nach ist die Verbindung das Lakton einer Säure $C_5H_8O_3$, deren Bildung von folgenden Formeln (I u. II) ausgehend gedeutet werden kann:

I	II	III	IV
COOH	CO_2H	CO—O$>CH_2$	CO—O$>CH_2$
C=CH.CH_2OH ,	C—CH_2.CH_2OH,	C=CH ,	C—CH_2 .
CH_2.CO.CO_2H	‖ CH.CO.CO_2H	CH_3	‖ CH_2

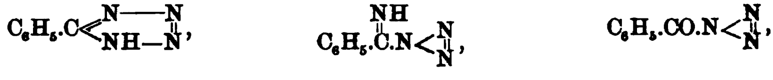
Unter Abspaltung von CO—COOH unter Mitwirkung von W. und gleichzeitiger Laktonbildung entstehen die Formeln (III u. IV). 3. Eine Säure, deren Kalksalz die Eigenschaften und den Kalkgehalt des trioxybuttersauren Kalkes hat. 4. Eine Substanz unbestimmter, sehr oxydabler Natur. Dieselbe wurde von dem Querlakton durch Ausschütteln der äther. Lsg. mit Ammoniak getrennt, ist ll. in Ä., A. u. ist dadurch charakterisiert, daſs beim Verreiben der frisch bereiteten Substanz mit einigen Tropfen starken wss. Ammoniaks im Dunkeln eine farblose, anscheinend krystallinische Masse entsteht, die sich im Sonnenlichte momentan intensiv rötet. Nur frisch bereitete Substanz wirkt rötend auf Papier, Haut (mittels äther. Lsg.), $AgNO_3$, Fe_2Cl_6, $CuSO_4$ (beim Kochen mit W.). Längere Zeit aufbewahrte Substanz reduziert schon in der Kälte stark Silberlsg. 5. Spuren Gallussäure. 6. Essigsäure. 7. Oxalsäure. 8. Eichenholzgerbsäure. — Die *Eichenrindegerbsäure* liefert bei dem gleichen Reduktionsverfahren zum Teil dieselben Prodd. wie Quercin. Nicht tritt hierbei die leicht oxydable, Papier rötende Substanz (s. o. 4) auf. Neu bilden sich hierbei a. *Hydroquergalsäure*, $C_{14}H_{14}O_6$ (braunrot, wl. in k. W., ll. in sd. W. mit rotgelber Farbe, ll. in verd. Ammoniak, unl. in absol. A., Ä., Essigsäure; b. *Lagsäure*, $C_4H_4O_2$. Vf. betrachtet letztere, durch ihre Phenylhydrazinverb. charakterisierte Säure, welche früher bei der Oxydation der Gallussäure gewonnen wurde, bei dieser Reduktion nur als Spaltungsprod., u. war vielleicht dieselbe mit den Muttersubstanzen der Hydroquergalsäure u. Hydroquercinsäure als Ester verbunden. Die Hydroquercinsäure, Homohydroquercinsäure und die Hydroquergalsäure sind Anhydride, deren empirische Formeln in einem sehr einfachen Verhältnis zu einander stehen: $C_{15}H_{16}O_6$; $C_{16}H_{18}O_6$; $C_{14}H_{12}O_5$, bezüglich dessen Vf. auf A. **240**. 330. C. **87**. 1195 u. B. **17**. 1041 u. 1123 verweist. (A. **263**. 108—25. 14/3. [7/2.] Worms.) WACHTER.

G. Denigès, *Neue Verbindungen der Metallsulfite mit den aromatischen Aminen.* Man erhält Verbb. von Kadmium, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel, indem man eine Lsg. von 10 g des Nitrates oder Sulfates dieser Metalle mit einer ebenfalls sd. Lsg. von 10 g des betreffenden Amins in Essigsäure oder Salzsäure mischt u. zu der sehr warmen Lsg. Natriumdisulfit zusetzt. Es bildet sich alsbald ein Nd., der je nach der Natur des Metalles entweder weiſs oder gefärbt ist. Die allgemeine Formel dieser Verbb. ist: $(SO_3)_2M''H_2 2(NH_2X)$, wo M'' eins der genannten zweiwertigen Metalle, u. NH_2X o-Toluidin, p-Toluidin u. α-m-Xylidin bedeutet. Bei Anwendung von Kupfersulfat bilden sich mit den drei genannten Basen Cuprosumverbb., z. B. mit den Toluidinen $(SO_3)_2Cu_2H_2 2(NH_2C_6H_4.CH_3)$. Auch mit Quecksilber erhält man

die entsprechenden Verbb., welche wasserhaltig sind u., wie die Formel der Toluidinverb. zeigt, eine etwas abweichende Zus. haben: $(SO_3)_2HgH_2.NH_2.C_6H_4.CH_3 + H_2O$. Zink verhält sich in abweichender Weise, worüber später Mitteilung erfolgen wird. (Cr. **112**. 870—73. [20/4.*].) SACHSSE.

W. Lossen, *Über Tetrazotsäuren, Oxy- u. Dioxytetrazotsäuren.* Nachdem Vf. u. F. MIERAU (**88**. 785) gefunden hatten, dafs bei Einw. von Säuren auf salpetrigsaures Benzenylamidin eine Verb. $C_7H_6N_4O_2$ von der Zus. eines Dinitrosobenzenylamidins und dem Charakter einer Säure entsteht, lieferten die fortgesetzten Unterss. folgende Resultate: 1. Andere Amidine mit der Atomgruppe —C(NH)(NH$_2$), deren Wasserstoff jedoch nicht durch Alkyle ersetzt sein darf, geben entsprechend zusammengesetzte Säuren. 2. Aus den erhaltenen Säuren $x.CN_4O_2H$ entstehen durch Natriumamalgam unter Verlust von ein oder zwei Atomen Sauerstoff zwei neue Klassen von Säuren, $x.CN_4OH$ u. $x.CN_4H$. Die letzteren sind die merkwürdigsten, und ist z. B. der aus Benzenylamidin erhaltene Körper $C_6H_5.CN_4H$ oder empirisch $C_7H_6N_4$ eine starke, einbasische Säure mit dem unveränderten Radikal Benzenyl u. heifst daher *Benzenyltetrazotsäure.* Demgemäfs nennt Vf. die Verbindung $C_7H_6N_4O$ *Benzenyloxytetrazotsäure,* die Verb. $C_7H_6N_4O_2$ *Benzenyldioxytetrazotsäure.* Tetrazotsäuren, Oxytetrazotsäuren u. Dioxytetrazotsäuren sind die Klassennamen der neuen Verbb., u. wird der Name der einzelnen durch das zur Gewinnung dienende Amidin bestimmt. 3. Die aus ihren Salzen frei gemachten Dioxytetrazotsäuren zerfallen sehr leicht. Die in Lsg. viel beständigeren Salze sind trockene, äufserst explosive Körper. 4. Die von den Oxytetrazotsäuren bis jetzt allein dargestellte Benzenyloxytetrazotsäure steht in bezug auf ihre Beständigkeit zwischen der sehr unbeständigen Benzenyldioxytetrazotsäure und der sehr beständigen Benzenyltetrazotsäure. Wasserfrei zers. sie sich leicht, in Verb. mit 1 Mol. H_2O ist sie beständig. 5. Die sauerstofffreien Tetrazotsäuren sind sehr beständig; die Benzenyltetrazotsäure wird nur in hoher Temp. durch konz. HCl u. KOH zersetzt. Sie ist nicht unzers. flüchtig, aber ungefährlich. 6. Die RAOULT'sche Molekulargewichtsbestimmung ergiebt für die Benzenyltetrazotsäure und -oxytetrazotsäure die einfachen Formeln $C_7H_6N_4$ und $C_7H_6N_4O$. 7. Die Struktur der neuen Verbb. ist nur bis zum gewissen Grade ermittelt. a. Die Entstehungsweise und das Verhalten der *Benzenyldioxytetrazotsäure* spricht für die Formel: $C_6H_5—C<^{N.NO}_{N=NOH}$. Sie giebt bei der Zers. Benzonitril, entsteht aus dem Amidin durch salpetrige Säure, jedoch nicht, wenn in dem Rest HN=C—NH$_2$ Wasserstoff durch Alkyl ersetzt ist; die Dioxytetrazotsäuren geben die LIEBERMANN'sche Rk., ihre Metallsalze sind explosiv (Diazoverbb.). b. Die *Benzenyltetrazotsäure* ist eine Verb. von $C_6H_5.C\equiv$ mit einer Gruppe N_4H, entsprechend ihrer Bildung aus Benzenyldioxytetrazotsäure (kalte Lsg.), mittels Natriumamalgam und der Spaltung derselben in Anilin, Kohlendioxyd, Stickstoff u. Ammoniak beim Erhitzen mit konz. Salzsäure. Die Benzenyltetrazotsäure ist metamer mit einer von BLADIN (B. **18**. 2911; **19**. 2704) dargestellten Base $C_7H_6N_4$ u. ist vielleicht, wie diese, ebenfalls ein phenyliertes Tetrazol (I):

I II III



möglicherweise hat dieselbe die Zus. (II), welche der des Benzoylazoimids (III) (CURTIUS, **90**. II. 913) nahe steht. Es gelang bis jetzt noch nicht, aus der Benzenyltetrazotsäure Stickstoffwasserstoffsäure zu erhalten. Die Benzenyltetrazotsäure ist eine starke Säure, zersetzt Carbonate und neutralisiert die stärksten Basen; c. Die *Benzenyloxytetrazotsäure* ist keine Nitrosoverb. (keine LIEBERMANN'sche Rk.). (A. **263**. 73—80. 14/3. [25/1.] Königsberg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

W. Lossen u. **F. Mierau**, *Benzenyldioxytetrazotsäure*, $C_7H_6N_4O_2$. Die zur Verwandlung des Benzenylamidinnitrites in benzenyldioxytetrazotsaures Benzenylamidin günstigen Bedingungen sind folgende: 20 g salzsaures Benzenylamidin werden in 100 g W. gelöst, zu der auf 60—70° erwärmten Lösung 80 ccm Kaliumnitritlsg. gegeben, welche 1 g Nitrit im Kubikzentimeter enthält, sodann 20 ccm verd. Salpetersäure (D. 1,2) so rasch, daſs man eben die Tropfen noch zählen kann, zugetropft, worauf nach 1—2 Min. die Ausscheidung des dioxytetrazotsauren Salzes beginnt. Neben letzterem entstehen *Benzonitril* als Zersetzungsprod. der Benzenyldioxytetrazotsäure u. *Benzamid* vielleicht aus Benzenylamidinnitrit nach der Gleichung:

$$C_6H_5.C(NH)(NH_2).HNO_2 = C_6H_5.CO.NH_2 + N_2 + H_2O.$$

Die Bildung des Salzes entspricht der Gleichung:

$$2C_7H_8N_2.HNO_2 = C_7H_6N_4O_2.C_7H_8N_2 + 2H_2O.$$

Bei der Darstellung anderer Dioxytetrazotsäuren, z. B. aus den Amidinen $m\text{-}NO_2.C_6H_4.CN_2H_3$, $p\text{-}CH_3.C_6H_4.CN_2H_3$, $\beta\text{-}C_{10}H_7.CN_2H_3$, $C_6H_5.CH_2.CN_2H_3$ und $C_6H_5.CH(OH).CN_2H_3$ kommen dieselben Verhältnisse in Betracht, und wird in der Regel zunächst das wl. Amidinsalz der betr. Dioxytetrazotsäure erhalten. Bei der Verarbeitung des m-Nitrobenzenylamidins scheidet sich neben dem Amidinsalz auch das in k. W. wl. Kaliumsalz der m-Nitrobenzenyldioxytetrazotsäure aus. Das *benzenyldioxytetrazotsaure Benzenylamidin*, $C_7H_6N_4O_2.C_7H_8N_2$ (verpufft bei ca. 178°, glzd. Blättchen aus sd. A., swl. in k. W., wl. in k. A., ll. in h. A., fast unl. in Ä.), zeigt die LIEBERMANN'sche Rk., wird aus der Lsg. in Alkalien durch Mineralsäuren wieder abgeschieden, giebt in alkoh. Lsg. mit alkoh. Kalilauge Abscheidung des Kaliumsalzes (s. u.), aus welchem durch doppelte Umsetzung das Silbersalz (s. u.) u. andere Metallsalze gewonnen werden. Nach der Zus. der Salze u. dem Vorgange bei ihrer Bildung liegt das Benzenylamidinsalz eines Dinitrosobenzenylamidins vor. Salze: 1. *Benzenyldioxytetrazotsaures Kalium*, $C_7H_5N_4O_2K$ (Nadeln, bez. Blätter, ll. in W., wl. in k. A., l. in h. A., unl. in Ä.), explodiert trocken sehr heftig durch Erhitzen, Schlag, Stoſs, Reibung, konz. Schwefelsäure; entsteht nach der Gleichung:

$$C_7H_6N_4O_2.C_7H_8N_2 + KOH = C_7H_5N_4O_2K + C_7H_8N_2 + H_2O.$$

2. *Benzenyldioxytetrazotsaures Silber*, $C_7H_5N_4O_2Ag$, weiſser Nd., welcher trocken sehr explosiv ist. 3. Weiſse, nach dem Trocknen explosive Ndd. der Lsgg. des Kaliumsalzes mit $BaCl_2$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $Hg_2(NO_3)_2$. 4. Feine Nadeln durch Lsgg. des Kaliumsalzes mit NH_4Cl, Hydroxylamin- u. Methylanilinchlorhydrat; dunkelroter Nd. mit Fuchsinlsg. — Die freie Benzenyldioxytetrazotsäure ist sehr unbeständig und konnte bis jetzt noch nicht erhalten werden. Bei Zusatz von Mineralsäuren zu einer Lsg. des Kaliumsalzes trat Zersetzung der Säure nach folgender Gleichung ein:

$$C_7H_6N_4O_2 = C_6H_5.CN + N_2 + HNO_2$$ (noch nicht quantitativ kontrolliert).

(A. **263**. 81—87. 14/3. [25/1.] Königsberg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Max Neubert, *m-Nitrobenzenyldioxytetrazotsäure*, $m\text{-}NO_2.C_6H_4.CN_4O_2H$. Die Darst. der Salze dieser Säure geschah entsprechend derjenigen der nicht nitrierten Säure. Aus salzsaurem m-Nitrobenzimidoäther u. alkoh. Ammoniak entstehen teils salzs. m-Nitrobenzenylamidin u. A., teils freier m-Nitrobenzimidoäther u. Salmiak, von welchen sich der Imidoäther beim Eindampfen der Lsg. in A. u. m-Nitrobenzonitril zersetzt. Letzteres bleibt beim Behandeln des Rückstandes mit W. ungelöst. Das Gemisch von salzs. m-Nitrobenzenylamidin und Salmiak, mit einer konz. Lsg. von KNO_2 (Überschuſs) versetzt u. mit HNO_3 angesäuert, läſst unter Gasentwickelung das sich am Boden absetzende m-Nitrobenzenylamidinsalz der m-Nitrobenzenyldioxytetrazotsäure, $m\text{-}NO_2.C_7H_5N_4O_2.mNO_2.C_7H_7N_2$ (F. u. Z. ca. 176°, gelbes krystallin. Pulver, unl. in den gew. Lösungsmitteln), und das *Kaliumsalz* derselben Säure, m-

$NO_2.C_7H_4N_4O_2K$ (farbl. Nadeln aus h. A., wl. in k. W., l. in h. W., sehr explosiv) ausscheiden. Beide Salze werden durch h. W. oder h. A., in welchen das Amidinsalz unl. ist, getrennt. Bei Zusatz von starken Mineralsäuren zu dem Kaliumsalze zersetzt sich die freiwerdende m-Nitrobenzenyldioxytetrazotsäure unter Gasentw. in m-Nitrobenzonitril. Weitere Salze der m-Nitrobenzenyldioxytetrazotsäure: 1. *Bariumsalz*, $(m\text{-}NO_2.C_7H_4N_4O_2)_2Ba$, weißer, dem Bariumsulfat ähnlicher Nd. aus dem K-Salz mittels $BaCl_2$; kaum l. in W. oder A., explodiert beim Erhitzen mit Knall u. grüner Flamme. 2. *Silbersalz*, $m\text{-}NO_2.C_7H_4N_4O_2Ag$, voluminös, schmutzig weiß, sehr lichtempfindlich; trocken sehr explosiv. 3. Ndd. des Kaliumsalzes mit Bleinitrat: weiß, gallertartig — mit Quecksilbernitrat: gelbl. weiß, kleisterartig — mit Eisenchlorid: braun, voluminös. 4. *Ammoniaksalz*, $m\text{-}NO_2.C_7H_5N_4O_2.NH_3$ (verpufft ohne Knall bei ca. 152°, wl. in W., ll. in A., voluminöse Nadeln), aus dem K-Salze mittels NH_4Cl. 5. *Hydroxylaminsalz*, $m\text{-}NO_2.C_7H_5N_4O_2.NH_3O$, Nadeln, verpufft schwach. 6. *Phenylhydrazinsalz*, $m\text{-}NO_2.C_7H_5N_4O_2.C_6H_5N_2H_3 + H_2O$ (F. ca. 130° unter Gasentw., schwach gelbe Nädelchen), voluminöser Niederschl. mittels Phenylhydrazinchlorhydrat. 7. Nadelförmige Krystalle aus der Lsg. des K-Salzes mittels der Chlorhydrate des Anilins und m-Phenylendiamins. 8. Äthylester (?) (glzd. Nadeln, LIEBERMANN'sche Rk.), aus dem Silbersalze mittels Jodäthyl. (A. **263**. 87—92. 14/3. [25/1.] Königsberg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Clemens Lossen, *Phenäthenyldioxytetrazotsäure*, $C_6H_5.CH_2.CN_4O_2H$. Werden 10 g Phenäthenylamidinnitrit in 150—200 ccm W. (ca. 60°) gelöst, 10—15 ccm gesättigte KNO_2-Lsg. und dann verd. Schwefelsäure bis zur andauernden reichlichen Gasentwickelung hinzugegeben, so findet Abscheidung des *Phenäthenylamidinsalzes* der *Phenäthenyldioxytetrazotsäure*, $C_7H_8N_4O_2.C_7H_{10}N_2$ (Nädelchen aus h. A., rhomb. Kryställchen aus W., wl. in k. W., Ä., ll. in A.; in sd. W. l. unter teilweiser Zers. zu Phenylacetonitril), statt. (Ausbeute 20 g aus 100 g Phenäthenylamidinnitrit.) Mit alkoh. Kalilauge (kleiner Überschuß) verrieben, der erstarrte Brei abgesaugt u. mit k. absol. A. gewaschen, resultiert aus dem Amidinsalz das *Kaliumsalz*, $C_8H_7N_4O_2K$ (perlmutterglzd. Blätter aus sd. A., ll. in W., wl. in k. A., unl. in Ä.). Dasselbe explodiert trocken sehr leicht, zersetzt sich ferner beim Kochen der wss. Lsg. unter Gasentwickelung u. Auftreten des Geruches nach Ammoniak u. Phenylacetonitril. Die Lsg. des Kaliumsalzes giebt mit Schwermetallsalzlsgg. Ndd., z. B. mit Silbernitrat das *Silbersalz*, $C_8H_7N_4O_2Ag$ (lockeres, weißes, äußerst explosives Pulver, am Licht sich schwärzend, beim Aufbewahren sich unter Zers. grau u. schwarz färbend). Das Silbersalz wird selbst durch geringe Mengen von Alkali leicht zersetzt, weshalb zu seiner Darst. reines Kaliumsalz anzuwenden ist. Die geringere Beständigkeit der Salze hängt vielleicht mit der Struktur des Phenylessigsäurenitrils, $C_6H_5.CH_2.CN$ (Ausgangsprod.), in welchem sich die Cyangruppe nicht direkt am Benzolkern befindet, zusammen. — Die freie Säure ist nicht erhalten worden. (A. **263**. 92—95. 14/3. [25/1.] Königsberg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Clemens Lossen, *Reduktion der Benzenyldioxytetrazotsäure*. Beim Behandeln einer wss. Lsg. von benzenyldioxytetrazotsaurem Kalium mit Natriumamalgam, bis die Lsg. beim Ansäuern nicht mehr die Zersetzungsprodd. der unveränderten Dioxytetrazotsäure: Benzonitril, Stickstoff u. Stickoxyd, sondern nur das Reduktionsprod. (dicker, aus Nadeln bestehender Nd.) ausscheidet, erhält man in letzterem ein Gemisch von *Benzenyloxytetrazotsäure* (F. 175°, meistens prismatisch oder nadelförmig) u. *Benzenyltetrazotsäure* (F. 213°, bräunliche Prismen oder Nadeln). Beide Säuren unterscheiden sich nicht erheblich durch ihr Aussehen voneinander, letztere ist in A.-Ä. weniger l. als erstere. Geschieht die Reduktion unter Anwendung einer konz. warmen Lsg. des dioxytetrazotsauren Kaliums u. überschüssigen Natriumamalgams, so erhitzt sich die Lsg. sehr stark, u. es resultiert anscheinend ausschließlich Oxy-

tetrazotsäure, während bei langsam geleiteter Reduktion (6 bis 8%ige Lösung des Kaliumsalzes, in der Kälte) fast nur Tetrazotsäure neben geringen Mengen von Oxytetrazotsäure erhalten werden. (A. **263**. 96—97. 14/3. [25/1.] Königsberg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Clemens Lossen, *Benzenyloxytetrazotsäure*, $C_7H_6N_4O + H_2O$. Die durch Reduktion (s. v. Abhandlung) der Benzenyldioxytetrazotsäure erhaltene *Benzenyloxytetrazotsäure*, $C_7H_6N_4O + H_2O$ (F. 175° unter Zers., Nadeln aus sd. W., fast farbl. rhombische oder monosymmetrische (?) Krystalle aus A., l. in A., Ä., konz. k. H_2SO_4, keine LIEBERMANN'sche Rk.), ist, wenn krystallwasserhaltig, beständig, während die wasserfreie Säure (Krystallw. entweicht bei 105°) sich beim Aufbewahren und auch beim Behandeln mit wasserfreien Lösungsmitteln (Bzl.) zersetzt. Keine Zers. tritt ein beim Kochen der Säure mit Salzsäure und verd. Schwefelsäure, eine stürmische dagegen durch Salpetersäure. Mit konz. Schwefelsäure erhitzt, tritt bei ca. 250° Gasentw. ein, und die Fl. zeigt nach dem Erkalten nun die LIEBERMANN'sche Rk. — *Salze der Benzenyloxytetrazotsäure*: 1. *Kaliumsalz*, $C_7H_5N_4OK$, krystallinische Ausscheidung aus alkoh. Lsg. mittels Ä., ll. in W., A., verpufft beim Erhitzen ohne Knall; 2. *Bariumsalz*, $(C_7H_5N_4O)_2Ba + 3H_2O$, blätterige Krystalle, ll. in W., l. in A., wird bei 105° wasserfrei, verhält sich in der Hitze wie das K-Salz; 3. *Silbersalz*, $C_7H_5N_4OAg$, weiſs, unl., dunkelt leicht am Lichte; 4. Ndd. des Kaliumsalzes: mit $CuSO_4$ hellgrün, mit $Pb(NO_3)_2$, $Hg_2(NO_3)_2$ u. $Hg(NO_3)_2$ weiſs, mit Fe_2Cl_6 rotbraun. — Die Benzenyloxytetrazotsäure scheint unter Umständen wasserfrei aus Lsgg. zu krystallisieren, indem einmal aus einem Gemenge dieser Säure mit der Benzenyltetrazotsäure Krystalle vom F. 160° u. der Zus. der ersteren erhalten wurden. (A. **263**. 97—101. 14/3. [25/1.] Königsberg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Clemens Lossen, *Benzenyltetrazotsäure*, $C_7H_6N_4$. Die mittels Natriumamalgam (s. o. Abh.) aus Benzenyldioxytetrazotsäure gewonnene *Benzenyltetrazotsäure*, $C_7H_6N_4$, (F. 212—213° unter Zers., farblose Nadeln aus h. W., rhombische Krystalle, tafelförmig oder nadelförmig aus A., kaum l. in k. W., ll. in A., A.-Ä., wl. in Ä., swl. in Bzl., PAe.) liefert beim vorsichtigen Erhitzen eine schön rote Schmelze, aus welcher sich ein hell purpurrotes Pulver (unl. in W., wl. in A.) isolieren läſst. Beim raschen Erhitzen entsteht unter heftiger Zers. ein dunkelgrüner, gegen hohe Temperatur sehr beständiger, flüssiger Körper (Dampf rot oder violett, ll. in A.). Die Benzenyltetrazotsäure läſst sich gut titrimetrisch bestimmen; eine Molekulargewichtsbestimmung mit EYKMAN's Depressimeter ergab M = 142 statt 146, mit Salzsäure tritt beim Kochen keine Veränderung ein, u. erfolgte erst Zers. beim Erhitzen mit dieser Säure auf 220° (3 Std. Rohr). Die Zers. erfolgt nach der Gleichung:

$$C_7H_6N_4 + 2H_2O = C_6H_5.NH_2 + CO_2 + N_2 + NH_3.$$

Mit Kalilauge kann die Benzenyltetrazotsäure ohne Zers. gekocht werden, und trat selbst bei 240° noch keine wahrnehmbare Zers. ein. — *Salze der Benzenyltetrazotsäure*: 1. *Kaliumsalz*, $C_7H_5N_4K$ (perlmutterglänzende Blättchen), bläht sich beim Erhitzen auf dem Platinblech wurmartig unter Abscheidung von Kohle auf; 2. *Bariumsalz*, $(C_7H_5N_4)_2Ba + 3H_2O$, (dünne Blätter); 3. *Silbersalz*, $C_7H_5N_4Ag$, weiſser, käsiger, ziemlich lichtbeständiger Nd.; 4. Ndd. der freien Säure mit $CuSO_4$, $AgNO_3$, $Hg_2(NO_3)_2$, $Hg(NO_3)_2$; nicht mit $HgCl_2$; 5. Ndd. des Kaliumsalzes mit $HgCl_2$ weiſs, $Co(NO_3)_2$ hellrot, Fe_2Cl_6 hell gelbbraun, $Pb(NO_3)_2$ weiſs. — Der *Äthylester*, $C_7H_5N_4.C_2H_5$, (dickliches Öl, unl. in W., l. in A., Ä., starker Salzsäure; nicht ohne Zers. flüchtig), wurde durch Auflösen der Säure in einer alkoh. Lsg. von Kaliumäthylat u. Erhitzen mit überschüssigem Jodäthyl gewonnen. Die Spaltung des Esters durch Erhitzen (240°, Rohr) mit konz. Salzsäure verläuft weniger glatt als diejenige der Benzenyltetrazotsäure u. ergab als Prodd.: Stickstoff, Kohlendioxyd, Chloräthyl, Benzoësäure,

Ammoniak, Anilin, Äthylamin. (A. **263**. 101—108. 14/3. [25/1.] Königsberg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

J. Ville, *Einwirkung von Harnstoff auf Sulfanilsäure.* In der Absicht, die physiologische Einw. der Sulfanilsäure zu untersuchen, prüfte Vf. zunächst das Verhalten derselben zu Harnstoff. Das Gemenge beider Substanzen fängt bei 105° an zu erweichen und schmilzt bei 110°. Aber schon bei 115—120° verliert die M. ihre Flüssigkeit u. erstarrt. Man erhält mehrere Stunden bei 125°, wobei sich Ammoniak entwickelt. Aus dem Prod. treibt man durch Zusatz von Baryt im Vakuum über Schwefelsäure den Rest des Ammoniaks aus, entfernt den überschüssigen Baryt durch CO_2 u. fällt endlich aus der Lsg. durch Zusatz von A. ein Barytsalz, das durch die berechnete Menge Schwefelsäure zersetzt wird. Durch Verdampfen des Filtrates im luftleeren Raume erhält man mikroskopische Krystalle, die in W. u. A. ll., in Ä. unl. sind. Die Analyse ergab die Formel $C_7H_8N_2SO_4$, welche zeigt, daſs die Verb. durch Vereinigung eines Mol. Sulfanilsäure mit einem Mol. Harnstoff unter Verlust von einem Mol. Ammoniak entstanden ist. Das Ba-Salz der Säure, $(C_7H_7N_2SO_4)_2Ba$, krystallisiert mit drei Mol. W. u. ist l. in W., unl. in A. Erhitzt man das Ba-Salz mit überschüssigem Baryt auf 130°, so zerfällt es in Ammoniak, Kohlensäure u. Sulfanilsäure. Die Säure, welche als *Sulfanilocarbaminsäure* bezeichnet wird, hat die Formel $C_6H_4<^{NH-CO.NH_2}_{SO_3H}$. (Cr. **112**. 868—70. [20/4.*].) SACHSSE.

J. C. Cain und **J. B. Cohen**, *Die Einwirkung von Essigsäure auf Phenylthiocarbimid.* Bei der Einw. von reinem Eg. auf Phenylthiocarbimid entsteht nicht, wie HOFMANN angegeben hat, ausschlieſslich Acetanilid, sondern daneben Diphenylharnstoff; letzterer bildet sich hauptsächlich bei niederer, Acetanilid bei höherer Temp. Die Rk. verläuft wahrscheinlich nach den Gleichungen:

$$2C_6H_5NCS + 6C_2H_4O_2 = (C_6H_5NH)_2CO + 3(C_2H_3O)_2O + 2H_2S + CO_2$$

und:

$$(C_6H_5NH)_2CO + 2C_2H_4O_2 = 2C_6H_5NH_2 + (C_2H_3O)_2O + CO_2.$$

(LChS. [16/4.*]; ChN. **63**. 224.) BODLÄNDER.

A. Etard und **P. Lambert**, *Ein Kohlenwasserstoff der Terpenreihe in den Ölen des komprimierten Leuchtgases.* Die Industrie des komprimierten Gases oder tragbaren Gases verwendet als Rohmaterial schwere Paraffinöle aus den bituminösen Schiefern von AUTUN oder seltener die analogen Prodd. aus BOGHEAD-Kohle. Diese KW-stoffe werden in guſseisernen Röhren bei Rotglut vergast und das resultierende Gas in Cylindern komprimiert. Bei dieser Operation kondensieren sich leichte Fll., welche Gase wie Butylen, Äthylen, Erythren etc. in Lösung halten. Es schien von Interesse, zu untersuchen, ob nicht auch die über 100° sd. Anteile dieser Fll. ungesättigte KW-stoffe enthalten. Die Versuche wurden mit Paraffinen von AUTUN und BOGHEAD angestellt u. ergaben gleiche Resultate. Die KW-stoffe des komprimierten Gases sd. zwischen + 20° und + 360° und hinterlassen als Rest Teer. Untersucht man die zwischen 140 und 190° sd. Fraktion, so fällt die Unmöglichkeit auf, einen festen K. zu erhalten. Am längsten bleibt das Thermometer bei 167° stehen, was aber nicht einem wirklichen K. entspricht, sondern einer Zers. oder langsamen Dissociation. Fraktioniert man an demselben Tage die entstandenen leichten Öle mehrmals, so isoliert man einen bei 42,5°/₀ sd. KW-stoff, C_5H_8, dessen D. 0,803 ist. Vff. nennen denselben mit Bezug auf seine Entstehung *Pyropentylen.* Derselbe hat die merkwürdige Eigenschaft, sich in der Kälte zu polymerisieren, indem zwei Mol. das *Dipyropentylen*, $C_{10}H_{16}$, geben. Letzteres ist ein fester, bei + 8° schm. KW-stoff, D. 1,003, der die Eigenschaften der Terpene besitzt. Erhitzt man das Dipyropentylen, so geht es wieder in Pyropentylen über. Man begreift, daſs in den leichten

Ölen des komprimierten Gases das Pyropentylen nicht vorhanden sein kann, da es sich in kurzer Zeit in seine stabile Form, $C_{10}H_{12}$, umwandelt. Der KW-stoff C_5H_6 hat einen pfefferartigen Geschmack u. besonderen Geruch. Ammoniakalische Silber- u. Kupferoxydulsalze, welche die KW-stoffe der Acetylenreihe fällen, sind ohne Einw. auf denselben. Konzentrierte wss. Lsgg. von Silbernitrat erzeugen schnell damit einen nadelförmigen Nd., Lsgg. von ammoniakalischem Silber mit Kali geben mit einem Tropfen C_5H_6 einen Silberspiegel. Schüttelt man C_5H_6 mit einer wss. Lsg. von schwefliger Säure, so erhält man eine Verb. in weifsen Krystallen von der Zus. $C_{10}H_{12}.2SO_3H_2$. Die Verb. ist in beinahe allen Mitteln unl., aufser in den Alkalien. Sie hat eine bemerkenswerte Neigung, kleine Mengen von Eisen, die in den Reagenzien enthalten sind, zurückzuhalten. Es ist unmöglich, Pyropentylen mit den Halogensäuren zu verbinden, es erfolgt schnell Verharzung oder Explosion. Oxydationsmittel, selbst verdünnte, rufen vollständige Zerstörung hervor. Brom giebt flüssige Derivate. Das Pyropentylen ist nicht identisch weder mit dem Valylen, noch mit dem Pirylen. (Cr. **112**. 945—47. [27/4.*].) SACHSSE.

E. Jungfleisch und **E. Léger**, *Isocinchonin.* HESSE hat (**90**. II. 1010) die Meinung ausgesprochen, dafs die von ihm Isocinchonin genannte Substanz identisch sei mit dem Cinchonigin, eine der Basen, welche Vff. durch Modifikation des Cinchonins erhalten haben (**88**. 181. 182. 333. 524. 897). Vff. zeigen die Unhaltbarkeit dieser Meinung. Das Isocinchonin HESSE's ist ein Gemenge, in welchem das Cinchonigin weniger als die Hälfte ausmacht. (Cr. **112**. 942—44. [27/4.*].) SACHSSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Emil Suchsland, *Tabaksfermentation.* Dieser für die Gebrauchsfähigkeit und Güte aller Tabaksorten sehr bedeutungsvolle Prozefs wird eingeleitet, indem man den sogenannten dachreifen Tabak in grofsen Haufen von hundert u. mehr Zentnern fest zusammenpackt. Hier tritt je nach dem Feuchtigkeitsgehalte in längerer oder kürzerer Zeit eine oft sehr starke Erwärmung ein, der Tabak schwitzt, u. dabei vollzieht sich die Bildung derjenigen aromatischen u. sonstigen Verbb. in den Tabaksblättern, welche beim Verbrennen auf unseren Geschmacks- und Geruchsinn, sowie auf unser Nervensystem einwirken. Nach Meinung des Vfs. liegt hier eine Gärungserscheinung vor, welche analog der Milchsäure-, Buttersäuregärung etc. durch Spaltpilze hervorgerufen wird. Bei der Unters. zeigte sich, dafs allen bisher untersuchten fermentierten Tabaken Spaltpilze in grofser Anzahl, aber in geringer Artenzahl ansitzen. Meist sind nur zwei bis drei Arten an den einzelnen Sorten gefunden worden. Vorherrschend waren hierbei die Bakteriaceen, aber auch Coccaceen sind beobachtet worden. Dafs die massenhaft am fermentierten Tabak ansitzenden Spaltpilze die Gärung erregt haben, geht besonders daraus hervor, dafs durch sie, nachdem sie in Reinkulturen vermehrt und an andere Tabaksorten gebracht waren, in diesen Geschmacks- und Geruchsveränderungen hervorgebracht werden, welche an den Geschmack und Geruch des ursprünglichen Nährbodens erinnerten. Die Fermentation des Tabaks gewinnt dadurch eine noch gröfsere Bedeutung als bisher. Es genügt nicht allein, gute Tabaksorten einzuführen und zu kultivieren, sondern man mufs auch die gut fermentierenden Spaltpilze aus den Ursprungsländern mit einführen. Unser Tabak hat gewissermafsen bis jetzt nur wilde Gärung erlitten, die in ihm lagernden Rohstoffe sind nicht so vollständig aufgeschlossen, wie dies bei der Fermentation der intensiver wirkenden ausländischen Spaltpilze geschieht. Mit den geeigneten Spaltpilzen läfst sich aber diese edlere Gärung erfolgreich auch in unseren Tabaken einleiten. Alle zu diesem Zwecke angestellten Versuche haben positive Resultate ergeben, und nicht selten ist die Veränderung von Pfälzer Tabak so auffällig

gewesen, daſs sichere Kenner einheimischer Tabake, auch nachdem es ihnen gesagt war, den Tabak nicht für deutschen Tabak geraucht haben. Welche Prodd. die einzelnen Spaltpilze auf den Tabak bilden, ist noch nicht festgestellt worden, eine der Hauptwirkung scheint indes die zu sein, daſs bei der Gärung Nikotin in Nikotincampher umgewandelt wird. (Bot. **9.** 79—81. 22/4. Halle, kryptogam. Lab. von ZOPF.)

SACHSSE.

Petri, *Versuche über das Verhalten der Bakterien des Milzbrandes, der Cholera, des Typhus und der Tuberkulose in beerdigten Tierleichen.* Die Versuche, an welchen bereits Amtsvorgänger des Vfs. (WOLFFHÜGEL u. GAFFKY) teilgenommen hatten, bezweckten, eine Grundlage zu schaffen für die Beantwortung gewisser, die menschlichen Beerdigungsplätze betreffender Fragen. In den ohne Sarg beerdigten Milzbrandmäusen hatten die Milzbrandkeime zum Teil bis zu 1 Monat 20 Tagen ihre Virulenz erhalten. Nach 10, bezw. 11 Monaten war dieselbe verschwunden. Nur in einem Falle konnten in einer Maus, die über 5 Jahre in einem Glase mit Erde an der Luft gestanden hatte u. stark eingetrocknet war, noch virulente Keime nachgewiesen werden. In Holzsärgen beerdigte Milzbrandeerschweinchen enthielten noch nach drei Monaten virulente Keime, später jedoch nicht mehr, in Zinksärgen war der Milzbrand in den meisten Fällen schon nach 3 Monaten abgestorben. — In an Cholera gestorbenen Meerschweinchen, welche in Holzsärgen bestattet waren, hielten sich die Cholerabakterien 19 Tage, jedoch war vom 12. Tage an ihr Nachweis unsicher. Nach $3^1/_2$ Monaten waren alle Cholerabakterien abgestorben. In den in Zinksärgen beerdigten Leichen wurden keimfähige Cholerabakterien noch am 12. Tage, dagegen nicht mehr vom 17. Tage an beobachtet. Die Bakterien konnten in einem Holzsarge, der 2 Monate 5 Tage in einer mit W. vollkommen durchtränkten Erde gestanden hatte, nicht mehr aufgefunden werden, ebensowenig in dem durch die Erde gesickerten W. In Cholerameerschweinchen, die ohne Sarg in einem Topf mit Gartenerde oberflächlich vergraben wurden, konnten nach 7 Tagen keine Cholerabacillen konstatiert werden; Kadaver von Choleratieren, welche ohne Sarg in einen Topf voll Leitungsw. gesteckt waren, enthielten die Kommabacillen nicht mehr nach 18 Tagen. — Bei 16, zur Hälfte in Holz- u. in Zinksärgen beigesetzten, mit Typhusreinkultur in Bouillon reichlich durchsetzten Kaninchenleichen, welche unter Innehaltung natürlicher Verhältnisse im Freien in gewöhnlicher Weise im Sandboden beerdigt worden waren, lieſsen sich schon von 17 Tagen ab entwickelungsfähige Typhusbacillen nicht mehr nachweisen, trotzdem auf das sorgfältigste und unter Vergleich mit wirklichen Typhuskulturen danach gefahndet wurde. Auch in dem Erdreich in der unmittelbaren Nähe der Särge gelang der Nachweis der Typhusbakterien in keinem Falle. — In den im Zinksarg beigesetzten Tuberkulosekaninchen hielten sich die Tuberkelbacillen bis 3 Monate infektionstüchtig, im Holzsarg nur bis zu 1 Monat. Die Tuberkelbacillen konnten thatsächlich in noch virulentem Zustande aus den Leichen heraus, sowohl in das mit Leichenfl. durchtränkte Leichentuch, sowie auch in den Boden des Holzsarges gelangen. Allerdings hielten sie sich an diesen Stellen nur kurze Zeit virulent. Nur die nach 22, bezw. 35 Tagen ausgegrabenen Leichen lieferten nach dieser Richtung hin positive Resultate, während bei den späteren Ausgrabungen in Erde u. Leichentuch virulente Tuberkelbacillen nicht mehr nachgewiesen wurden. Diese letzteren Versuche sind als negative insofern von Wert, als die betreffenden Tiere am Leben blieben u. nicht, was die Infektionsverss. mit Tuberkelbacillen mehrfach stört, an anderen Krankheiten (malignem Ödem) zu Grunde gingen.

Es ist möglich, daſs sich gewisse pathogene Bakterien in den gröſseren Menschenleichen etwas länger, als dies bei den Tierleichen der Fall war, halten werden. Wichtig ist für praktische Verhältnisse die Thatsache, daſs die durch Leichenflüssigkeiten unmittelbar in das Erdreich gelangenden Bakterien in den beschriebenen Versuchen nicht mehr pathogen waren, wenigstens wurden die betreffenden pathogenen

Bakterien in den Erdproben nicht mehr in entwickelungsfähigem Zustande aufgefunden. Dieser Umstand kann durch die Gröfse der Leiche kaum beeinflufst werden, so dafs das bei den Tierversuchen gefundene auch für die Verhältnisse auf den Kirchhöfen Geltung behält. Versuche an Menschenleichen und über das Verhalten bei anderen Bodenverhältnissen, als die vom Vf. gewählten, dürften als willkommene Ergänzung der mitgeteilten Ergebnisse wünschenswert erscheinen. (AGes. **7.** 1—31. Mai. Berlin.) Proskauer.

Physiologische Chemie.

Th. Waage, *Beziehungen des Gerbstoffs zur Pflanzenchemie.* Die Ansichten, was man unter Gerbstoff zu verstehen habe, gehen noch weit auseinander. Vf. hat denselben dahin definiert, dafs die gerbstoffartigen Körper meist als durch Wasseraustritt entstandene (ätherartige Verbb.), der Gallus- oder einer ähnlichen Säure, mit einem Gliede der Zuckergruppe, mit Phloroglucin oder einer zweiten spezifischen Säure zu betrachten sind. Vf. steht hierin im Widerspruche mit Reinitzer (**89.** II. 292), welcher behauptet, dafs der Gerbstoffbegriff haltlos, inhaltlos und völlig überflüssig erscheine. Im gewissen Sinne in der Mitte zwischen diesen beiden Auffassungen stehen die Ausführungen von Nickel (s. das folg. Ref.), welcher den Begriff des Gerbstoffs durch den der oxyaromatischen Verbb. ersetzt, womit Vf. auch nicht vollständig übereinstimmen kann. Reinitzer empfiehlt, den Namen Gerbstoff auf diejenigen Verbb. zu beschränken, welche wirklich in der Lohgerberei Verwendung finden. Vielmehr hat indes eine Einteilung für sich, die von Nickel vorgeschlagen wurde, und wonach Gerbstoffe symmetrischer und unsymmetrischer Herkunft unterschieden werden. Es ist mehrfach versucht worden, die Gerbstoffe den Glykosiden anzureihen. Wenn nun auch dies nicht einwandlos durchzuführen ist, so liegen doch die nahen Beziehungen klar auf der Hand, indem einmal die meisten gerbstoffartigen Körper Glykosidnatur zeigen, zum anderen die Konstitution einiger Gerbstoffe und Glykoside aufserordentlich nahe Verwandtschaft aufweist. (PCH. **12.** 247—50. 30/4.) Sachsse.

Emil Nickel, *Physiologie des Gerbstoffs u. der Trioxybenzole.* Vf. hat bereits früher die Ansicht ausgesprochen, dafs die Trioxybenzole, $C_6H_3(OH)_3$, in den Pflanzen die Quelle des Gerbstoffs sind. Das Phloroglucin, welches in dem Pflanzenreiche weit verbreitet ist, ist bekanntlich das symmetrische Trioxybenzol (1, 3, 5), während die beiden anderen Trioxybenzole, Pyrogallol u. Oxyhydrochinon, als unsymmetrische Trioxybenzole bezeichnet werden können. Man kann demnach zweierlei Gerbstoffe unterscheiden, solche, die sich vom Phloroglucin ableiten, symmetrische Gerbstoffe, und die anderen Gerbstoffe nicht symmetrischer Herkunft. Die beiden Reihen von Gerbstoffen zeigen in ihren Rkk. keine wesentlichen Unterschiede, wir dürfen daher wohl schliefsen, wo Phloroglucin, da Gerbstoff, aber nicht umgekehrt, wo Gerbstoff, da Phloroglucin, weil ersterer auch unsymmetrischer Herkunft sein kann. Man kann nur sagen, wo Gerbstoff, da Trioxybenzole. Der genetische Zusammenhang zwischen den Trioxybenzolen und Gerbstoffen macht es notwendig, dieselben nebst ihren Zwischenstufen zu einer höheren Einheit als oxyaromatische Verbb. zusammenzufassen, welche mithin eine wirkliche physiologische Einheit bilden. Waage hat vermutet (**90.** II. 1017), dafs das Phloroglucin in den Pflanzen aus Hexosen entstehe. Vf. hat diese Ansicht auch früher geteilt, glaubt indes, die Quelle für das Phloroglucin mehr in einem anderen weit verbreiteten Pflanzenbestandteil, dem Inosit, suchen zu müssen, welcher nach den Unterss. von Maquenne (**90.** I. 112. 315) leicht in Trijodbenzol und aromatische Verbb. überhaupt übergeht. (Bot. Centralbl. 1891. 1—4. Sep. vom Vf.) Sachsse.

Ferdinand Oswald, *Über die Bestandteile der Früchte des Sternanis (Illicium anisatum).* Zur Familie der Magnoliaceae-Wintereae gehören der Sternanis, Illicium anisatum (China), dessen Früchte als Volksheilmittel dienten und noch heute wegen des ätherischen Öles geschätzt sind, u. ferner der falsche Sternanis Illicium religiosum (Japan), dessen Früchte (Shikimifrüchte) giftig sind. Letztere enthalten nach Eijkman: Eugenol, Shikimin (stickstofffrei, giftig, kein Glykosid), eine terpenartige Verb., Safrol, Protokatechusäure und Shikiminsäure. Über erstere liegen Unterss. von Meissner (1818 u. 1819) mit zum Teil sehr befremdenden Angaben u. solche von Husemann-Hilger und Flückiger vor. Die Unterss. des Vfs. ergaben folgende Resultate: 1. Das *ätherische Öl* von Illicium anisatum (im Mittel 5,65% der Gehäuse, 2,7% der Samen), enthält hauptsächlich Anethol (F. 21—22°), ferner geringe Mengen von Terpenen, von Safrol, von dem Monoäthyläther des Hydrochinons, $C_6H_4(OH)(O.C_2H_5)$ (F. 64°, schneeweiße, perlmutterglzde. Blättchen aus h. W.), von Anissäure, $C_8H_8O_3$ (F. 185°, farbl. Nadeln aus h. W.), ferner eine Verbindung der aromatischen Reihe mit längerer Seitenkette, welche bei der Oxydation unter anderem Veratrumsäure, $C_6H_3(O.CH_3)_2(CO_2H)$ (F. 179,5°, feine, seidenglänzende Nadeln durch Sublimation) u. Piperonal (F. 35—36°, Krystallblättchen) liefert. — 2. Das *fette Öl* (im Mittel 1,30% der Gehäuse u. 22,3% der Samen), enthält bedeutende Mengen von Fett- u. Ölsäureglyceriden, nachweisbare Mengen von Cholesterin (Rk. mit Chlf. und H_2SO_4) und Phosphorsäureverbb. — 3. Das *wss. Extrakt* enthält Protokatechusäure (F. 199°, Nadeln, ll. in h. W., A., A.) und Shikiminsäure, $C_7H_{10}O_5$ (F. 183—184°, weiße, krystallinische, einbasische Säure; von Eijkman entdeckt). Salze der letzteren: a. *Calciumsalz*, $(C_7H_9O_5)_2Ca + 6H_2O$, blumenkohlartige Krystallgebilde; b. *Strontiumsalz* $(C_7H_9O_5)_2Sr + 2H_2O$, warzenförmige Krystalle; c. *Bariumsalz* (bis jetzt nicht krystallisiert erhalten). Eine Überführung der Shikiminsäure, $C_7H_{10}O_5$ in Chinasäure, $C_7H_{12}O_6$ gelang nicht; dagegen werden beide Säuren durch Jodwasserstoff in Benzoësäure umgewandelt. Die freie Shikiminsäure sowohl, als auch ihr Calciumsalz liefern bei der trockenen Dest. Benzophenol, so daſs in Übereinstimmung mit Eijkman die Shikiminsäure, wie auch die Chinasäure zu den aromatischen Verbb. gehören. — 4. Zucker kommt in irgendwie beträchtlicherer Menge in den Früchten von Illicium anisatum nicht vor, und ist der süſse Geschmack derselben im wesentlichen wohl dem ätherischen Öle zuzuschreiben. — 5. Stickstoffhaltige Basen wurden in dem wss. Extrakte nicht gefunden. (Ar. **229**. 84—115. 23/3. [29/12. 90.].) Wachter.

Conrad Stich, *Atmung der Pflanzen bei verminderter Sauerstoffspannung und bei Verletzungen.* Um für die Beurteilung des hier zu untersuchenden Einflusses ein Normalmaſs zu besitzen, wurden vorbereitende Versuche gemacht über die normale Atmung u. über die CO_2-Ausscheidung im Wasserstoff, d. h. über die intramolekulare Atmung bei O-Abschluſs. Hierbei zeigten die Messungen, daſs das Verhältnis der normal und intramolekular gebildeten CO_2-Menge für verschiedene Entwickelungsstadien derselben Objekte verschiedene, bis zum Doppelten u. Dreifachen schwankende Werte ergeben kann. Die vergleichenden Messungen der CO_2-Ausscheidung in verringertem O ergaben bei Verwendung von 20,8, 8,6, 4,2 u. 0% O Unabhängigkeit in ziemlich weiten Grenzen. Eine Verminderung der CO_2-Menge trat bei verschiedenen Objekten an verschiedenen Punkten auf; bei 4 bis 2% O konnte durchschnittlich noch kein auffallendes Sinken der CO_2-Bildung beobachtet werden. Für gleiche Objektarten, Früchte, Keimlinge etc. trat die Abnahme der CO_2-Produktion bei verschiedener Herabsetzung der Sauerstoffspannung ein; bei einigen Objekten, und zunächst bei den Früchten von Jasminium fruticans, Sambucus niger und den Keimlingen von Ricinus communis, Vicia faba und Lupinus albus blieb die produzierte CO_2-Menge unbeeinfluſst von dem O-Gehalte der Umgebung, so daſs auch im Wasserstoff so viel CO_2 gebildet wurde, als in atmosphärischer Luft.

Der Respirationsquotient war bei einem O-Gehalte von 8% u. einer Versuchs-

dauer von 3 bis 24 Stunden nicht geändert; bei 3 bis 4% war der Quotient $CO_2:O$ beträchtlich zu Gunsten der CO_2 geändert, in einigen Versuchen stellte sich jedoch nach längerer Zeit der normale Respirationsquotient wieder her. In einer zweiten Versuchsreihe wurde der Einfluſs von Verletzungen auf die Pflanze untersucht. Dieselbe bestanden teils im bloſsen Ritzen, teils im völligen Zerschneiden und führten sämtlich eine vermehrte CO_2-Ausscheidung herbei, jedoch verhielten sich die verschiedenen Pflanzen u. Pflanzenteile in bezug auf das Maſs der Steigerung und die Dauer verschieden. Wurden die Versuche länger als zwei Stunden fortgesetzt, so hielt die Steigerung entweder weiter an, oder sie machte sofort oder später einer Abnahme Platz. Die Ursache der CO_2-Vermehrung nach Verletzung ist entweder in der Vermehrung der Oberfläche oder in einem Reiz zu suchen. Eine sichere Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten konnte noch nicht getroffen werden. (NRd. **6.** 217. 25/4.) SACHSSE.

Henri Jumelle, *Assimilation der Flechten.* Die Symbiose von Algen u. Pilzen, die in den Flechten vorliegt, bringt nach der gewöhnlichen Anschauung beiden Teilen Vorteil, wobei es der Alge obliegt, durch Zers. der CO_2 die nötigen Kohlehydrate zu beschaffen. Bei den meisten Flechten überwiegt aber der Pilz in so entschiedener Weise, daſs es fraglich erscheint, ob die Atmung des Pilzes nicht selbst am Lichte die Assimilation der Alge weit überkompensiert. In diesem Falle müſste der Flechte noch eine andere Kohlenstoffquelle zu Gebote stehen als die CO_2 der Luft, wie schon von BONNIER u. MANGIN (**84.** 825) behauptet worden ist. Indes ist das Überwiegen der Respiration bei den Flechten nicht allgemein, und man muſs sich daher hüten, die Schluſsfolgerung von BONNIER u. MANGIN auf alle Flechten auszudehnen. Vf. unterscheidet in dieser Beziehung drei Typen von Flechten. Der erste besteht aus solchen Flechten, deren Thallus grün oder grünlich aussieht, u. bei denen daher ein Vorwalten der Assimilation von vornherein zu erwarten ist. Der zweite Typus umfaſst solche Flechten, deren immer noch gut entwickelter Thallus mehr oder weniger anders farbig aussieht, so daſs die Assimilation weniger augenscheinlich ist. Der dritte Typus endlich wird von den Krustenflechten gebildet, deren Thallus dem Substrate so fest aufgewachsen ist, daſs er sich oft gar nicht ablösen läſst.

Die Flechten der ersten Reihe haben am diffusen Lichte die Atmosphäre folgendermaſsen modifiziert. I absorbierte CO_2, II entwickelter O.

	I	II		I	II
Peltigera canina . .	1,73	2,40	Cladonia rangiferina . .	0,42	0,58
Physcia ciliaris . . .	3,45	4,16	„ furcata . . .	1,52	1,86
Parmelia fraxinea . .	3,76	4,97	Evernia Prunastri . .	4,23	5,00
Ramalina fraxinea .	3,00	3,88	Usnea barbata	1,00	1,20

Dasselbe Resultat wurde mit Cladonia cervicornis u. endiviaefolia und Physcia stellaris erhalten. Die Flechten des zweiten Typus wurden ebenfalls dem diffusen Lichte ausgesetzt:

	I	II
Umbilicaria pustulata (grüngelber Thallus) . .	2,28	2,60
Parmelia caperata (gelber Thallus)	1,37	1,57
Physcia parietina (ebenso)	1,27	1,43
„ aipolia (blaugrüner Thallus)	2,22	2,58
Parmelia perlata (blaſsgrüner Thallus)	1,50	1,75

Dasselbe ist der Fall mit Parmelia olivacea u. P. omphalodes.

Die Flechten des dritten Typus wurden dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt:

	I	II
Lecanora haematomma (grünlicher Thallus) . .	3,11	3,55
„ subfusca (weifslicher Thallus) . . .	1,70	2,81
Pertusaria communis (ebenso)	0,78	1,31
„ amara (ebenso)	0,52	1,58
Lecidea superans (schwärzlicher Thallus) . . .	1,00	1,44
Opegrapha notha	1,00	1,50
Lecidea atroalba	0,30	0,60

Am diffusen Lichte findet für diese Flechten das Umgekehrte statt. Aufser bei Pertusaria communis überwiegt die Respiration. (Cr. **112.** 888—91. [20/4.*].) SACHSSE.

E. Schulze, *Bildung stickstoffhaltiger organischer Basen beim Eiweifszerfalle im Pflanzenorganismus.* Nachdem DRECHSEL (**89.** II. 92; **90.** II. 911) u. SIEGFRIED (**91.** I. 588) gezeigt haben, dafs man aus Eiweifssubstanzen basische N-Verbb. darstellen kann, gewinnt die Thatsache, dafs auch unter den im Pflanzenorganismus auf Kosten von Eiweifssubstanzen entstehenden Prodd. organische Basen gefunden werden, ein erhöhtes Interesse. Aus den Keimlingen von Kürbis u. von Lupinen hat nun Vf. schon vor einiger Zeit (**87.** 14) das *Arginin* dargestellt, welches sich in den Lupinenkeimlingen in so grofser Menge findet, dafs es hier nur auf Kosten von Eiweifssubstanzen entstanden sein kann. Den Beleg hierfür giebt eine Bestimmung des Argininggehaltes, welche Vf. mitteilt. (B. **24.** 1098—1101. 27/4. Zürich. Agrik.-chem. Lab. d. Polyt.) SACHSSE.

A. Müntz, *Hämoglobingehalt des Blutes bei verschiedenen Lebensbedingungen.* (An. [6.] **23.** 115—21; C. **91.** I. 512.) ARENDT.

Ch. Contejean, *Magenverdauung des Frosches.* Vf. weist nach, dafs die Drüsen des Oesophagus wirklich Pepsin ausscheiden, u. dafs auch die Magendrüsen gleichzeitig mit der Ausscheidung von Säuren auch Pepsin erzeugen. Nach einem Verfahren von GRÜTZNER sollen nur die Drüsen des Oesophagus bei dem Frosche Labferment erzeugen. Vf. konnte weder hier, noch in den Magendrüsen Labferment beobachten, auch fehlte in beiden Fällen ein stärkeverzuckerndes Ferment. Das von dem Oesophagus sezernierte Pepsin ist reichlicher oder wirksamer als das Pepsin des Magens. Beide Pepsine verwandeln koaguliertes Albumin in Syntonin, dann in Pepton, ohne durch das Stadium der Propeptone hindurchzugehen. Die vorwiegende Wirkung des Oesophaguspepsins zeigt sich namentlich durch vermehrte Syntoninbildung im Vergleiche mit dem Magenpepsin. (Cr. **112.** 954—57. [27/4.*].) SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

Stanislas Meunier, *Künstliche Darstellung des Hyalits bei gewöhnlicher Temperatur.* Das Verfahren besteht darin, dafs man in sirupförmiges Natronsilikat die poröse Thonzelle einer Batterie einsenkt, welche mit rauchender Schwefelsäure gefüllt ist. In weniger als 48 Stdn. ist das ganze Alkali durch eine körnige, hyaline, farblose u. zerbrechliche M. ersetzt. Nach längerem Kochen mit gewöhnlicher Schwefelsäure, die man mehrmals erneuert, läfst sich feststellen, dafs alles Na-Sulfat ausgezogen u. die Substanz nur aus SiO_2 mit etwas W. besteht. Dieses Prod. läfst sich mit sd. W. auswaschen, ohne Veränderung zu erleiden. Die Wasserbestimmung ergab im Mittel 5,69%, also weniger, als die meisten gefällten Kieselsäuren, indes sind nicht alle Körner in demselben Grade hydratisiert. Manche sind trübe und undurchsichtig, während zahlreiche andere absolut durchsichtig sind. Letztere l. sich in konz. Alkalilauge, wirken aber lebhaft auf polarisiertes Licht. Man beobachtet

keine krystallinischen Formen, aber ebenen Bruch, der an Spaltflächen erinnert. Viele Brüche sind auch muschelförmig. Alle diese Eigenschaften findet man an dem Opal von Pont-du-Château. Unter den Portionen, welche sich selbst bei Weifsglut im Platintiegel nicht ändern, bemerkt man dünne Plättchen mit parallelen Oberflächen, welche Glaslamellen täuschend ähnlich sehen. Sie geben an vielen Punkten zwischen gekreuzten Nikols die schwarzen Kreuze wie der sphaerulitische Opal. (Cr. **112**. 953—54. [27/4.*].) Sachsse.

G. Steinmann, *Über die Natur der Hornsteine in den mesozoischen Schichten der lombardischen Alpen.* Soweit die Hornsteine in normalen marinen Sedimenten auftreten u. nicht etwa in Zusammenhang mit Kieselquellen, vulkanischen Ausbrüchen etc. stehen oder eine lokale Konz. der im W. gelösten Kieselsäure darstellen, lassen sie sich nach dem Befunde u. Mk. als *Spongien-* und als *Radiolarienhornsteine* unterscheiden, wobei freilich der Ersatz der organischen Stoffe u. Formen durch anderweitige Substanzen sich oft bis zur Unkenntlichkeit vollzogen hat. Wendet man die bei den Tiefseeforschungen gewonnenen Erfahrungen über die Verteilung der jetzt lebenden Verwandten der Formen in den verschiedenen Meerestiefen an, so kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit allen vorwiegend aus Monactinelliden, Lithistiden u. Tetractinelliden gebildeten Hornsteinen einen Absatz in geringen Meerestiefen, den aus Hexactinelliden zusammengesetzten eine Entstehung in etwa 2000 Faden Tiefe, den Radiolarienhornsteinen aber eine solche in sehr bedeutenden Tiefen zuschreiben. (Eclogae geol. Helv. **2**. 69—73. 1/10. 90. Freiburg i. Br.) Nies.

F. A. Genth, *Beiträge zur Mineralogie, Nr. 50* (vgl. **90**. II. 595). *Mit krystallographischen Notizen* von S. L. Penfield u. L. V. Pirsson. *Mit 5 Holzschnitten.* 1. *Über drei Varietäten von Axinit;* a. *Axinit von Franklin, New-Jersey.* Das Mineral kommt als grofse Seltenheit, mit Fowlerit, Polyadelphit, Biotit u. Baryt in honiggelben oder blafs grünlichgelben Krystallen u. blätterigen Massen vor, erstere von ganz ungewöhnlicher Form: tafelförmig durch 111 (nach Naumann's Aufstellung) mit ziemlich starker Entwickelung der beiden sonst seltenen Formen $\bar{1}\bar{1}2$ und $0\bar{2}1$. Ganz neu ist die Fläche 312. Von den Analysen bezieht sich Nr. 1 auf einen Krystall, Nr. 2 u. 3 auf die blätterigen Massen. Der hohe Mangangehalt und das Vorhandensein von Zink erklärt sich durch den Fundort.

	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	PbO	CuO	ZnO	MnO	MgO	CaO	Glühv.	Summe
1.	42,77	5,10	16,73	1,03	—	0,12	1,48	13,69	0,23	18,25	0,76	100,16
2.	42,47	5,05	16,85	1,16	0,09	0,11	1,53	13,14	0,26	18,35	0,40	99,41
3.	42,28	n. bst.	16,88	1,36	—	1,57		12,97	0,17	19,54	0,41	—

D.: 1. = 3,358; 2. = 3,306.

b. *Axinit von Guadalcazar, Mexico.* Die bräunlich oder grünlich grauen Krystalle bestehen vorwiegend aus $1\bar{1}1$ mit etwa 11 untergeordneten Formen, deren gebogene Flächen der Messung z. T. hinderlich waren. Vergesellschaftet ist der Axinit mit einem teilweise kaolinisierten weifsen Feldspat. Die Analyse ergab:

SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CuO	MnO	MgO	CaO	Glühv.	Summe	D.
42,85	5,17	16,96	5,00	0,19	9,59	0,87	18,49	0,75	99,87	3,299.

c. *Axinit vom Mac Kay-Bache, der in den Nordost-Mirimichiflufs mündet, Northumberland County, N. S.* Die Identität eines einzigen Fragmentes von bräunlich grauer Farbe mit Axinit konnte durch eine qualitative Analyse bewiesen werden.

2. *Über Eudialyt von Magnet Cove, Arkansas.* Die krystallographischen Unterss. bestätigten die von Williams (C. **91**. I. 197) erhaltenen Resultate. Das Mineral kommt mit Ägirin, Astrophyllit u. Titanit, in ein Gemenge von Feldspat u. Zeolith eingebettet, aufser in Krystallen auch in derben Massen von rosenroter, verschieden

nüancierter Farbe, also vielleicht in verschiedenen Stadien der Frische vor. Nur von dem derben Materiale stand eine für die Analysen genügende Menge zur Verfügung:

	SiO_2	ZrO_2	Ta_2O_5[1]	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Cl	Glühv.	Summe
1.	51,83	11,45	0,39	4,37	0,37	0,11	14,77	13,29	0,43	1,42	1,88	100,31
2.	51,68	11,62	0,29	4,35	0,30	0,07	15,05	nicht best.		1,41	1,84	—

[1] Bestimmung fraglich. — D. 2,810.

3. *Über Titanit von Magnet Cove, Arkansas.* Die nur aus 110.111 zusammengesetzten Krystalle, die mit Ägirin, Orthoklas oder Mikroklin, Eläolith u. mehreren Zeolithen vorkommen, gehören an diesem Fundorte zu den selteneren Mineralien. Ihre Analyse ergab:

SiO_2	TiO_2	FeO	MgO	CaO	Glühv.	Summe	D.
30,84	39,35	0,73	Spur	28,26	0,57	99,75	3,457.

4. *Monticellit.* Die ebenfalls von Magnet Cove stammenden Krystalle sind in grobkörnigen Kalkspat eingewachsen u. von kleinen Magneteisenkrystallen u. Apatitprismen begleitet. Außer den einen kurz prismatischen Typus mit pyramidaler Endigung bedingenden Formen treten im Unterschiede von den europäischen Krystallen auch die Flächen 010 und 021 stark entwickelt auf. Die Messungen (von L. V. Pirsson ausgeführt) lassen sich auf das von vom Rath angenommene Axenverhältnis zwanglos beziehen; nur wird der Vorschlag gemacht, den vom Rath'schen Wert der Vertikal- u. der Brachyaxe zu halbieren wegen des besseren Bezuges zu den übrigen Gliedern der Chrysolithgruppe. Es würde dann a:b:c = 0,433 689:1:0,57569 gesetzt werden. Bei den Analysen (1a u. 2a) ergab sich, obgleich die u. Mk. untersuchten Krystalle keine Beimengung von Apatit erkennen ließen, ein Gehalt an Phosphorsäure, der unter b für 1. mit 4,57%, für 2. mit 4,82% Apatit zum Abzug kam. Nach dieser Korrektur entsprechen die Werte abgesehen von dem bei der Frische des Materiales schwer erklärlichen Gehalt an W. einer Chrysolithformel mit ungefähr gleichen Mengen von CaO und MgO, letztere z. T. durch FeO und MnO vertreten:

	SiO_2	Al_2O_3	MnO	FeO	MgO	CaO	P_2O_5	Glühv.	Summe	D.
1a. (gef.)	33,47	0,16	1,11	5,09	20,71	35,18	1,98	2,28	99,98	3,108
1b. (korr.)	35,08	0,17	1,16	5,33	21,71	34,16	—	2,39	100	—
2a. (gef.)	33,46	0,19	1,13	4,93	20,52	35,31	2,08	2,29	99,91	—
2b. (korr.)	35,19	0,20	1,19	5,18	21,58	34,25	—	2,41	100	—

(Sil. [3.] **41.** 394—400. 1/5. [1/2.] Philadelphia.) Nies.

F. A. Genth, *Beiträge zur Mineralogie. Nr. 51.* 1. *Aguilarit, eine neue Spezies.* Die nach dem Grubendirektor Aguilar benannten Krystalle, welche nach S. L. Penfield skelettartig entwickelte Rhombendodekaeder mit bald an quadratische, bald an hexagonale Formen erinnernden Verzerrungen zeigen, entstammen der Grube San Carlos zu Guanajuato, Mexiko, wo sie mit wenig Quarz in farblosen Kalkspat eingebettet vorkommen. Analyse 1a. u. 1b. beziehen sich auf den reinsten Krystall u. führen zu der Formel $Ag_2S.Ag_2Se$ (Nr. 1c.), während für die Analysen Nr. 2 a—c unreineres, poröses, mit Silber durchspicktes und mit schwarzen Krystallen überzogenes Material verwendet wurde. Der losgelöste Überzug ist nach den Resultaten der Analyse Nr. 3 ein kupferhaltiger *Stephanit*, welchem metallisches Silber beigemengt ist. (Analysen s. unten.)

2. *Selenhaltiger Wismutglanz.* Die Analyse der prismatischen, stark gestreiften Krystalle mit brachydiagonaler Spaltbarkeit ergab die der Formel $4Bi_2S_3.Bi_2Se_3$ (Nr. 4d) entsprechenden Werte unter 4a—c.

3. *Guanajuatit oder Frenzelit.* Das körnige, einer älteren Sammlung entstammende Material lieferte die von FRENZEL's Analyse etwas abweichenden Werte unter Nr. 5a, der Formel $Bi_2S_3.2Bi_2Se_3$ (5b) entsprechend:

	S	Se	As	Sb	Bi	Ag	Cu	Fe	Summe	D.
1a. (gef.)	5,86	14,82	—	—	—	79,07	—	—	99,75	7,586
1b (gef.)	nicht	best.	—	—	—	79,13	—	—	—	—
1c. (ber.)	5,89	14,61	—	—	—	79,50	—	—	100	—
2a. (gef.)	n. bst.	12,39	nicht	best.	—	78,09	nicht	best.	—	—
2b. (gef.)	7,55	12,22	nicht	best.	—	77,85	nicht	best.	—	—
2c. (gef.)	8,32	nicht	bestimmt		—	75,75	nicht	best.	—	—
3. (gef.)	13,62	—	1,29	10,82	—	67,08	6,44	0,82	100,07	—
4a. (gef.)	14,15	8,80	—	—	76,94	—	—	—	99,89	6,306
4b. (gef.)	13,96	n. best.	—	—	78,14	—	—	—	—	—
4c. (Mittel)	14,06	8,80	—	—	77,54	—	—	—	100,40	—
4d. (ber.)	14,18	8,74	—	—	77,08	—	—	—	100	—
5a. (gef.)	4,68	25,50	—	—	68,86	—	—	—	99,04	6,977
5b. (ber.)	5,27	25,99	—	—	68,74	—	—	—	100	—

(Sil. [3.] **41.** 401—3. 1/5. [23/3.] Philadelphia.) NIES.

Patente.

J. L. Wade, London, *Verbessertes Kesselsteinmittel.* Espartogras wird mit Ätzkalilsg. u. darauf mit Sumach gekocht, bis es in eine homogene M. verwandelt ist, u. diese wird mit Pottasche, Chlorkalium, Natriumwasserglas, irischem Moos, Creosot u. Mineralöl versetzt. Die feste oder halbflüssige M. wird in den Dampfkessel gebracht. Die Menge der einzelnen Bestandteile richtet sich nach der Menge u. Natur der Kesselstein bildenden Substanzen. (EP. 18451. 15/11. 90; JSI. **10.** 240.) BODL.

H. Grimshaw, Manchester, *Mittel zur Darstellung von Kohlensäure.* Das Mittel besteht aus einem Gemisch äquivalenter Mengen Natriumdisulfat mit Natriumdicarbonat. (EP. 984. 20/1. 90; JSI. **10.** 253.) BODL.

F. Ellershausen, Hebbur non Tyne, *Verbesserungen in der Darstellung von Natron u. Kali.* Man vermischt eine konz. Lsg. von Natriumcarbonat mit Eisenoxyd u. calciniert die so erhaltene dickflüssige M. Es entsteht Natriumferrat, welches beim Lösen in wenig W. in konz. Natronlsg. u. Eisenoxydhydrat zerfällt. (EP. 1016. 20/1. 90; JSI. **10.** 253.) BODL.

J. Leith, St. Helens, *Verbesserungen in der Darstellung von Calciumsulfhydrat für die Fabrikation von Soda und Schwefelwasserstoff und Apparate dafür.* Über den neuen Sodaprozeſs ist schon **91.** I. 896 berichtet worden. (EP. 15648. 3/10. 90; JSI. **10.** 255.) BODL.

M. M. Mousanto, Hoboken, *Verbesserung in der Reinigung von Soolen.* Um Kalk, Magnesia, Eisen oder ähnliche Körper aus der Soole abzuscheiden, vers. man dieselbe mit Trinatriumphosphat. Dadurch wird nicht nur die äquivalente Menge der Erdalkaliphosphate gefällt, sondern es soll auch ein solcher Zusatz die „unerklärte Eigenschaft" besitzen, die Bildung von einem aus $CaSO_4$ bestehenden Kesselstein beim Eindampfen der Soole selbst dann zu verhindern, wenn keine genügende Menge Na_3PO_4 zugefügt worden ist, um das gesamte $CuSO_4$ zu zersetzen. (EP. 14544. 16/9. 90; JSI. **10.** 255.) BODL.

J. Simpson, Liverpool, *Verbesserungen in der Behandlung gewisser Mineralien oder von Schlacke, die Kalkphosphat enthalten, um das letztere in konzentrierterer Form zu erhalten mit oder ohne die Darstellung von Soda als Nebenprodukt, nebst dazu gehörigen Apparaten.* Gewisse an Kalkphosphat arme Mineralien, die Kalkcar-

bonat enthalten, werden zur Überführung des letzteren in Ätzkalk gebrannt; darauf werden diese Mineralien oder Schlacken, in denen der Kalk als Ätzkalk enthalten ist, in W. verteilt u. mit H_2S unter einem Druck von mindestens 20 Pfund auf den Quadratzoll in einer Reihe von mit einander verbundenen Gefäfsen behandelt. Dabei geht der Kalk als Calciumsulfhydrat in Lsg. u. diese wird von dem nunmehr an Phosphorsäure angereicherten Kalkphosphat abgetrennt. Das $Ca(SH)_2$ wird durch CO_2 in $CaCO_3$ u. H_2S verwandelt, welches von neuem zur Auflösung von CaO dient. Man kann auch die CaSH-Lauge mit Na_2SO_4 versetzen, wobei $CaSO_4$ u. NaSH gebildet werden u. aus letzterem durch CO_2 Soda u. H_2S bereiten. (Der letztere Prozefs stimmt mit einem Teil des von LEITH u. HADDOCH vorgeschlagenen Sodaprozesses [**91.** I. 896] überein. Ref.) (EP. 12 670. 13/8. 90; JSI. **10.** 255) BODL.

F. M. Spence u. **D. D. Spence**, Manchester, *Verbesserungen in der Darstellung von Natriumalaun.* Ein Teil trockenes Na_2SO_4 wird in einer sdd. Lsg. von 5 Tln. Aluminium-Ferrisulfat von D. 1,3 gelöst; die Lsg. läfst man 20 Stunden absetzen, zieht die klare Fl. ab u. engt sie durch Wasserdampfheizung bis auf D. 1,425 oder 1,45 ein. Nach häufiger Erschütterung erstarrt die genügend abgekühlte M. zu einem Brei, in welchem sich bei wiederholtem Umarbeiten mit hölzernen Spaten Krystalle von Natriumalaun abscheiden, die von der Mutterlauge abgetrennt u. gewaschen werden können: Die Mutterlauge giebt bei erneutem Einengen noch einen Anschufs von Natriumalaunkrystallen u. kann dann zur Reinigung von Abwässern oder zur Darstellung von Kali oder Ammoniumalaun verwendet werden. (EP. 448. 10/1. 90; JSI. **10.** 253.) BODL.

J. Mackintire, Sheffield, *Verbesserungen in der Fabrikation von Stahl u. Eisen.* Um aus Roheisen verschiedener Qualität gute Eisensorten oder Stahl herzustellen, werden Gemische von folgenden Körpern: Calciumcarbonat, Calciumphosphat, Rufs, Tannin, Knochenkohle, Braunstein, Teer u. W. in verschiedenen Mengenverhältnissen direkt in die Bessemerbirne oder den Puddelofen gegeben oder in Form einer Eisenlegierung zugesetzt. Für die Darst. dieser Gemische oder Legierungen werden detaillierte Vorschriften angegeben. (EP. 213. 6/1. 90; JSI. **10.** 260.) BODL.

J. Clark, Birmingham, *Verbesserungen in der Darstellung von Legierungen von Aluminium mit anderen Metallen.* Abfallprodukte, die Aluminiumsilikat enthalten, Bauxit oder Kryolith, werden mit Ätzkalk, Flufsspat, Kohle u. zuweilen mit Kochsalz gemischt u. bis zum Schmelzen erhitzt. Die geschmolzene M. wird gepulvert u. mit dem zerkleinerten Metall, dessen Aluminiumlegierung hergestellt werden soll, gemischt u. in Scmelztiegeln erhitzt, wobei eine Aluminiumlegierung entsteht. Man kann, um Ferroaluminium zu bereiten, auch das geschmolzene Silikat mit Eisen oder Stahl mischen u. im Kupolofen erhitzen oder es als Futter in der Bessemerbirne anwenden. (EP. 12 648. 10/8. 89; JSI. **10.** 259.) BODL.

F. Scudder u. **H. G. Colman**, London, *Odorisieren von Kohlenoxyd enthaltenden Gasen, wie Wassergas oder Generatorgas.* Das Odorisieren erfolgt durch Imprägnierung mit *Thioaceton*, welches durch Behandlung von Aceton mit H_2S in Ggw. eines wasserentziehenden Mittels, wie HCl oder HCl + $ZnCl_2$, dargestellt wird. (Vgl. LEWKOWITSCH **90.** I. 1034.) (EP. 2341. 13/2. 90; JSI. **10.** 244.) BODL.

W. N. Hartley, Dublin, und **W. E. B. Blenkinsop**, London, *Verbesserungen im Entfärben vegetabilischer Öle für die Darstellung heller trocknender Öle und Firnisse.* Man löst eine Manganseife oder ähnliche organische Verb. in dem Öl, wobei sich die unl. Unreinheiten abscheiden. Darauf leitet man Luft oder Sauerstoff durch u. erhitzt auf 90°. Enthalten die Öle Schleim u. W., so versetzt man sie mit 1% H_2SO_4 von D. 1,29. (EP. 11 629. 24/7. 90; JSI. **10.** 263.) BODL.

R. Hamilton, Trinity, und **J. C. Hamilton**, Linlithgow, *Verbesserungen im Einfetten von Gespinnstfasern.* Zum Einfetten der Fasern wird ein „*Tergolen*" genanntes Prod. benutzt, welches aus den Sulfosäuren oder deren Alkalisalzen besteht, die bei der Reinigung von Mineralölen oder bei anderen Fabrikationen bei denen Olefine mit H_2SO_4 behandelt werden, als Nebenprodukte abfallen. (EP. 16 144. 11/10. 90; JSI. **10.** 251.) BODL.

Schlufs der Redaktion: den 26. Mai 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band I. No. 25. 17. Juni.

Anorganische Chemie.

Ch. Friedel, *Über die Krystallform und die optischen Eigenschaften der von Engel entdeckten neuen Modifikation des Schwefels* (**91**. I. 1049). Wie die optische Unters. lehrt, sind die rhomboedrischen Krystalle mit dem Normalenwinkel = 40° 50′ in der That optisch einaxig, u. zwar negativ. Es ist damit eine der von MUTHMANN (**90**. II. 375) entdeckten rhomboedrischen Modifikationen des Selens analoge Schwefelmodifikation nachgewiesen. (Cr. **112**. 834—35. [20/4*.].) NIES.

Engel, *Zwei neue Zustände des Schwefels*. Nach BERTHELOT sind bekanntlich unter den zahlreichen Modifikationen, in welchen der Schwefel auftreten kann, hauptsächlich zwei als wesentlich verschieden anzusehen, sofern sich alle anderen auf sie beziehen lassen, das ist der rhombisch krystallisierende (vom Vf. hier oktaedrisch genannt) und der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unl. Schwefel. Zu dem oktaedrischen Schwefel gehört der prismatische Schwefel u. der weiche, verteilbare Schwefel der Polysulfide, welche beide allein durch die Zeit sich in oktaedrischen Schwefel umwandeln. Der unl. Schwefel umfafst mehrere Varietäten, unter denen sich der weiche Schwefel der Hyposulfite befindet. Einmal fest geworden, besitzen diese Varietäten zwei gemeinsame Eigenschaften, nämlich Mangel jeder krystallinischen Form u. Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff. Vf. hat nun einen krystallinischen Schwefel darstellen können, welcher dem zweiten Zustande angehört, d. h. der sich unter dem Einflusse der Zeit nicht in oktaedrischen Schwefel, wie alle anderen bekannten krystallinischen Varietäten verwandelt, sondern in amorphen u. unlösl. Schwefel. Zur Darst. desselben verfährt man folgendermafsen: Man giefst unter Umschütteln in zwei Volume einer bei 25—30° gesättigten u. auf ungefähr 10° abgekühlten Lsg. von HCl ein Volum einer ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lsg. von Na-Hyposulfit.. Es scheidet sich NaCl ab, u. die Lsg. von unterschwefliger Säure besitzt unter diesen Umständen hinreichende Beständigkeit, um sich filtrieren zu lassen. Nach u. nach trübt sich indessen das Filtrat u. wird gelb, wobei sich schweflige Säure entwickelt. Ist die gelbe Färbung sehr stark geworden, so schüttelt man die Lsg. mit Chlf., noch ehe der Schwefel sich als Nd. zu Boden setzt. Dasselbe färbt sich stark gelb u. giebt beim Verdampfen eine Krystallisation von Schwefel, die sich ganz entschieden von der oktaedrischen unterscheidet.

Die Krystalle, deren krystallographische Unters. FRIEDEL übernommen hat, sind spezifisch schwerer als der oktaedrische Schwefel, D. 2,135, u. im Augenblicke ihrer Darst. durchscheinend. Nach drei oder vier Stunden beginnen sie, ihr Volum zu vergröfsern u. in den unl. Schwefel überzugehen. Sie schm. unter 100°, und der Schwefel ist dann dem frisch dargestellten weichen Schwefel der Hyposulfite analog, der noch eine teilweise Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff besitzt. Nach Verdampfung der Schwefelkohlenstofflösung wird eine neue Portion unl., u. so weiter, bis die ganze M. unl. geworden ist. Die Färbung der Krystalle ist orangegelb u. nicht citronengelb, wie die des oktaedrischen Schwefels.

Die Lsg. der unterschwefligen Säure in Salzsäure, die wie oben dargestellt ist, giebt, sich selbst überlassen, einen flockigen Nd. von Schwefel, der in diesem Zustande vollständig in W. l. ist. Er l. sich nicht allein, wenn man W. zu der trüben

Fl. setzt, sondern er kann auch rasch filtriert werden, ohne seine Löslichkeit in W. einzubüßsen. Die erhaltene Lsg. ist gelb u. zers. sich rasch, wobei der gewöhnliche weiche Schwefel der Hyposulfite erhalten wird. Die Flocken des in W. l. Schwefels ballen sich zusammen u. wandeln sich in weichen Schwefel um, worauf sie ihre Löslichkeit in W. verloren haben. (Cr. **112**. 866—68. [20/4.*].) SACHSSE.

C. Vrba, *Die Krystallform des Tellurdioxydes und des basischen Tellursulfates. Mit 4 Textfiguren.* 1. *Tellurdioxyd.* Die von B. BRAUNER aus einer Lsg. in heißser 20%ig. Schwefelsäure erhaltenen oktaedrischen Krystalle erwiesen sich als quadratisch, von den Flächen 111, 211, 100 gebildet, mit dem Axenverhältnisse a : c = 1 : 0,5538, also dimorph mit dem rhombisch krystallisierenden natürlichen Tellurdioxyd. Optische Unters. war wegen der Brüchigkeit des Materiales nicht möglich. D. 5,90. Aus dem Schmelzflusse gewonnene Krystalle sind nadelförmig, vielleicht monoklin.

2. *Basisches Tellursulfat* wird erhalten, wenn man eine mehr als 50%ige Schwefelsäure zur Lsg. benutzt; es entstehen sechsseitige Tafeln oder bei sehr langsamer Abkühlung sechsseitige Säulchen, deren krystallographische u. optische Untersuchung sie als rhombische Fünflinge, mit 110 als Zwillingsebene u. den Hauptformen 110, 010, 001 u. 011 erkennen liefs. Zu letzterer Fläche treten noch mehrere vizinale mit komplizierten Symbolen hinzu. Die Analysen ergaben für die Blättchen u. Säulchen übereinstimmend 79, 65—79, 89% TeO_2 u. 20,09% SO_3; der Formel $2TeO_2.SO_3$ entsprechen 79,95% TeO_2 u. 20,05% SO_3. (ZKr. **19**. 1—7. 8/5. Prag.) NIES.

Henri Moissan, *Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Phosphorsäureanhydrid.* Nach BAILEY u. FOWLER (**88**. 1077. 1198) bildet sich bei Einw. von Chlorwasserstoff auf P_2O_5 Phosphoroxychlorid u. phosphorige Säure. Dazu hat THORPE die Bemerkung gemacht, dafs dann wahrscheinlich auch bei Rk. von HF auf P_2O_5 Phosphoroxyfluorid entstehen würde u. nicht, wie MALLET angenommen, Phosphorpentafluorid. Diese Vermutung ist richtig. Läfst man trocknes Fluorwasserstoffgas auf P_2O_5 einwirken, so tritt Erhitzung ein u. es entweicht ein Gas, welches alle Eigenschaften von PF_3O hat. Hieraus folgt, dafs man zum Trocknen von HF niemals P_2O_5 anwenden darf. (BPar. [3.] **5**. 458—59.) SACHSSE.

Paul Sabatier, *Borselen.* Man erhält diese Verb., indem man über zur Rotglut erhitztes amorphes Bor Selendämpfe leitet oder einen Strom von trocknem Selenwasserstoff. Das Bor wird vollständig in graugelbes Selenid verwandelt, ohne Anzeichen von Schmelzung. Jenseits des Schiffchens, welches die Substanz enthält, zeigt sich das Rohr mit einem dünnen Überzuge von hellgelbem Borselenid ausgekleidet, dem dann weiter ein Beschlag mit feinen Tröpfchen von glasartigem Selen u. von pulverförmigem Selen folgt. In Berührung mit W. zers. sich das Selenid unter lebhafter Selenwasserstoffentwickelung, u. gleichzeitig erscheint rotes, pulverförmiges Selen. Das gelbe, auf den Rohrwandungen kondensierte Selenid giebt dagegen keinen Nd. von Selen mit W., sondern zuerst nur Selenwasserstoff u. Borsäure, erst später oxydiert sich die Lsg., wird trübe u. scheidet dann ebenfalls rotes Selen ab. Auch an feuchter Luft findet Zers. unter Entwickelung des übelriechenden Selenwasserstoffes statt. Nach der Zers. des Borselenides mit W. mufs dessen Formel B_2Se_3 sein. (Cr. **112**. 1000—1. [4/5.*].) SACHSSE.

A. Besson, *Einwirkung von Jodwasserstoff auf Borbromid.* Gegen BBr_3 ist HJ bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einw., giebt dagegen bei höherer Temperatur drei Prodd., nämlich BBr_2J, $BBrJ_2$ u. BJ_3. Das Rohprod. wird durch Quecksilber vom Jod befreit u. dann fraktioniert destilliert. Die Ausbeuten sind sehr schlecht. Die Bromojodide ebenso wie das Jodid färben sich rasch an der Luft u. entwickeln freies Jod. Die Zers. wird durch das Licht begünstigt. Wahrscheinlich zers. anfangs die Feuchtigkeit der Luft in Borsäure u. Jodwasserstoff, letzterer wird dann durch Sauer-

stoff u. Licht in Jod u. W. verwandelt. W. allein wirkt mit Heftigkeit. Das Bromojodid BBr_2J ist eine farblose Fl., welche gegen 125° destilliert. Das Bromojodid $BBrJ_2$ destilliert bei 180°. (Cr. **112**. 1001—3. [4/5.*].) SACHSSE.

G. Viard, *Magnesium-, Zink- und Kadmiumchromite.* Zur Darst. basischer Chromite von Magnesium u. Zink kann man entweder die Chromate glühen oder Kaliumdichromat bei Dunkelrotglut auf das Oxyd oder das Chlorid einwirken lassen. Mit Cd erhält man auf diese Weise nur das neutrale Chromit. Die Prodd. mufs man mit sd. HCl behandeln, um das nicht verbundene Oxyd aus dem durch Säuren nicht angreifbaren Chromit zu entfernen. *Magnesiumchromit.* Das Glühen des Mg-Chromates bei angehender Rotglut liefert ein hellbraunes Pulver, $2MgO.Cr_2O_3$, bei höherer Temperatur erhält man $5MgO.4Cr_2O_3$. Erhitzt man ein Gemenge von Magnesia u. K-Dichromat auf Dunkelrotglut, so entwickelt sich Sauerstoff u. man erhält ein braunes Pulver, $3MgO.2Cr_2O_3$. Prodd. von ähnlicher Zus. erhält man auch beim Glühen von Chlormagnesium mit Kaliumchromat oder Dichromat, doch ist diese Rk. nicht so geeignet, reine Substanzen zu geben. *Zinkchromit.* Das Zinkchromat zers. sich schon langsam bei 440°, u. giebt ein schwarzviolettes Pulver, $3ZnO.2Cr_2O_3$. Mit steigender Temperatur erhält man Prodd., die sich immer mehr der Zus. $ZnO.Cr_2O_3$ nähern u. deren Farbe mehr schmutziggrün wird. Beim Glühen von Zinkoxyd mit Dichromat entsteht ein rotbraunes Pulver, $6ZnO.5Cr_2O_3$, u. beim Glühen von neutralem Chromat mit Zinkchlorid unterhalb Rotglut erhält man je nach den Mengenverhältnissen beider Substanzen entweder $6ZnO.5Cr_2O_3$ oder $3ZnO.2Cr_2O_3$. Mit Kadmium entsteht, wie erwähnt, unter allen Verhältnissen nur das neutrale Chromit, $CdO.Cr_2O_3$. (Cr. **112**. 1003—6. [4/5.*].) SACHSSE.

G. André, *Verbindungen des Quecksilberchlorids.* Vf. löste in der Wärme Zinkoxyd in konz. Salmiaklsg. u. fügte nach u. nach der sd. Lsg. Quecksilberchlorid bis zur Sättigung zu. Nach dem Erkalten wird die krystallinische M. auf Papier getrocknet. Sie besteht aus dem Doppelsalze $4ZnCl_2.HgCl_2.10NH_3 + 2H_2O$. Vf. weist darauf hin, dafs in diesem Doppelsalze jedes Chlorid seinen ursprünglichen Charakter insofern gewahrt hat, als jedes derselben pro Mol. 2 Mol. Ammoniak binden kann, z. B. $HgCl_2 2NH_3$, die im obigen Doppelsalze vereinigten 5 Mol. Metallchlorid daher 10 Mol. NH_3 binden müssen, wie thatsächlich auch geschehen. Ein ähnlich zusammengesetztes Doppelsalz erhält man, indem man gleichzeitig 20 g Zinkoxyd und 20 g gelbes Quecksilberoxyd in einer sd. Lsg. von 100 g Salmiak l. Die krystallinische Verb., welche beim Erkalten sich absetzt, ist $2ZnCl_2.HgCl_2.6NH_3 + {}^1/_2H_2O$. Anilin wirkt auf $HgCl_2$ u. giebt wie das Ammoniak zwei Arten von Verbb., die bekannte additive Verb., $(C_6H_5NH_2)_2HgCl_2$, und die von FORSTER beschriebene Verb. durch Substitution, $C_6H_5NH.HgCl$. Schüttelt man 1 Mol. $HgCl_2$ in W. gel. mit 2 Mol. Anilin in der Kälte, so erhält man noch eine andere Verb., $C_6H_5NH_2.HgCl_2$. Ebenso entsteht eine zweite Verb. durch Substitution, wenn man in eine sd. Anilinlösung (8 Mol.) nach und nach 1 Mol. Sublimat bringt. Der gelbe Nd. besteht bei 110° getrocknet aus $5C_6H_5NH.HgCl + 2HgCl_2$. Die Verb. ist der MILLON'schen Verb., $NH_2HgCl + HgCl_2$, analog. Erhitzt man dieselbe mehrere Stunden mit A. oder W., so wandelt sie sich in $3C_6H_5NH.HgCl + 2HgCl_2$ um.

Mit Benzylamin erhält man die Verb. $C_6H_5.CH_2.NH_2.HgCl_2$ als weifsen Nd., wenn man zu einer sd. Sublimatlsg. (4 Mol.) nach u. nach Benzylamin (1 Mol.) setzt. Bringt man zu 4 Mol. Benzylamin in sd. wss. Lsg. 1 Mol. $HgCl_2$, so erhält man die Verb. $C_6H_5CH_2.NH.HgCl$, welche in sd. W. unl. ist, während die additive Verb. sich in demselben löst. (Cr. **112**. 995—98. [4/5.*].) SACHSSE.

A. Piccini, *Neue Fluorverbindungen des Molybdäns.* Löst man in der Wärme in neutralem Wasserstoffsuperoxyd normales Kaliumfluoroxymolybdat, $MoO_2F_2.2KFH_2O$, auf, so erhält man eine gelbe Fl., welche beim Abkühlen glänzende gelbe Blättchen

absetzt. Die neue Verb., mit W. ausgewaschen u. zwischen Fliefspapier getrocknet, ist an der Luft unveränderlich, wl. in k. W., ll. in h. W. Beim Erwärmen auf 100° entweicht W., ohne dafs die Farbe der Verb. sich ändert, über 120° entwickelt sich Sauerstoff, wobei eine weifse Substanz entsteht, die beim Abkühlen zu einem weifsen Pulver zerfällt, das mehr oder weniger heftig umhergeschleudert wird. Diese Substanz weiter erwärmt, schm. und giebt an feuchter Luft Fluorwasserstoff ab, wobei endlich neutrales Kaliummolybdat, MoO_3K_2O, zurückbleibt. Die neue Verb., welche in gelben Blättchen krystallisiert, hat die Formel $MoO_3F_2.KF.H_2O$ und giebt den aufgenommenen O nicht allein beim Erwärmen ab, sondern sie reduziert auch in schwefelsaurer Lsg. K-Permanganat unter O-Entwickelung. Das Wasserstoffsuperoxyd ersetzt also bei Einw. auf $MoO_2F_2.2KF.H_2O$ das Fluor nicht durch O, sondern wirkt einfach oxydierend:

$$MoO_2F_2 + H_2O_2 = MoO_3F_2 + H_2O.$$

(RAL. **7**. 267—68. 5/4.) SACHSSE.

Emil Petersen, *Fluorverbindungen des Vanadins (Berichtigung).* PICCINI und GIORGIO haben früher (**88**. 1057) über drei neue Fluorverbb. des Vanadins berichtet. Vf. wurde hierdurch veranlafst, seinerseits eine Liste über 24 neue, von ihm dargestellte Fluorverbb. des Vanadins zu veröffentlichen (**89**. I. 8), unter welchen sich drei befanden, welche dieselbe Zus. haben, wie die Salze im genannten Aufsatz. Diesen Umstand scheinen P. u. G. mifsverständlich dahin aufgefafst zu haben, als ob sich PETERSEN auf ihre Resultate gestützt hätte, und sie reklamieren daher (**90**. II. 737) ihr Recht der Priorität und Fortsetzung der Arbeit. Vf. betont nun, dafs er seine ganze Arbeit vollständig unabhängig von P. u. G. gemacht habe, und verweist in dieser Beziehung auf seine 1888 in dänischer Sprache u. später in deutschen Journalen (**89**. II. 401. 741. 907) gemachten Veröffentlichungen. Die Priorität der Veröffentlichung der fraglichen Verbb. gehört P. und G. Wer sie zuerst gefunden hat, bleibt zweifelhaft. (B. **24**. 1307. 11/5. [März.] Kopenhagen.) SACHSSE.

Organische Chemie.

Gregorius Poletaeff, *Bestimmung der Konstante der Siedetemperatur der sekundären Alkohole mit sekundären Radikalen durch Untersuchung des Dipseudopropylcarbinols.* Die direkte Bestimmung der Konstanten für die sekundären Alkohole mit sekundären Radikalen läfst sich am besten mit Hilfe des Diisopseudopropylcarbinols ausführen. Dieser A. sd. nach MÜNCH bei 131,5°. Zieht man nun entsprechend der Gleichung:

$$CH_3(OH) + 2(CH_3)_2CHOH—[(CH_3)_2CH]_2CHOH = 2H_2O$$

von der Summe der Siedetemperaturen der zus. Alkohole, d. h. des Methylalkohols (60°) u. der zwei Isopropylalkohole (2 × 82,8°), d. i. von 225,6° die Siedetemperatur des Dipseudopropylalkohols ab, so ergiebt sich eine Differenz von 94,1°, u. es entfällt folglich auf 1 Mol. W. 47°. Indes giebt diese Differenz (**87**. 1071) bei dem Methylisopropylcarbinol, wo sie gleich 90,3° ist, durch Abzug der dem primären Radikale entsprechenden 50° für den sekundären A. 40,3°, welche Zahl von den nach MÜNCH's Daten erhaltenen 47° stark abweicht. Somit ist entweder die auf Grund der Siedetemperatur des Methylisopropylcarbinols gemachte Schlufsfolgerung falsch, oder aber die Angabe von MÜNCH kann nicht richtig sein. Infolge dessen war eine neue Bestimmung des K. des Dipseudopropylcarbinols sehr wünschenswert. Vf. hat sich dieser Aufgabe unterzogen und gefunden, dafs der K. nicht, wie MÜNCH angegeben, bei 131,5°, sondern um 8,5° höher bei 140° liegt. Danach erhält man bei obiger Rechnung statt der Differenz 94,1 die Differenz 85,6, oder auf 1 Mol. Wasser 42,8.

Nimmt man das Mittel aus dieser Gröfse und der für das Methylisopropylcarbinol gefundenen Zahl 40,3, so erhält man 41,5°. Auf Grund dieser Konstante wird der K. des Methylpseudopropylcarbinols zu 111,3° (gef. 112,5°) und des Dipseudopropylcarbinols zu 142,6° (gef. 140°) berechnet. Somit ist es möglich, auf Grund zweier gegebenen Siedetemperaturen der sekundären Alkohole, welche sekundäre Radikale enthalten, Siedetemperaturen mit einem nur 2,5° betragenden Fehler zu bestimmen. (B. **24.** 1308—14. 11/5.) SACHSSE.

de Forcrand, *Darstellung der Dinatriumerythrate.* Vf. hat kürzlich (**91.** I. 653. 746) Erythrate von K. und Na beschrieben, welche sich durch Einw. von 1 Äq. Erythrit auf 1 oder 2 Äq. Kali oder Natron in konz. Lsg. bilden. Wärme verwandelt diese Verbb. in die wasserfreien Erythrate $C_8H_9KO_8$ und $C_8H_9NaO_8$. Bei der Darst. des K-Erythrates wurde immer dieselbe Verb. erhalten, auch wenn die Menge des Kalis von zwei auf 25 Äq. erhöht wurde, mit Natron liefsen sich dagegen andere Erythrate erhalten, wenn mehr als 2 Äq. Natron angewandt wurde. *Dinatriumerythrat* entsteht, wenn man ein Gemenge von 1 Äq. Erythrit mit 3 Äq. Natron in konz. wss. Lösung bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid vor Luft geschützt, mehrere Tage stehen läfst. Es erscheinen sternförmig gruppierte Krystalle, welche auf porösem Porzellan getrocknet, die Zus. $C_8H_8Na_2O_8.8HO$ haben. Im Wasserstoffstrome, bei 135—140°, verliert die Verb. ihr W. u. geht in $C_8H_8Na_2O_8$ über. Erhöht man bei diesem Versuche die Menge des Natrons auf 5 Äq., so entsteht die Verb. $C_8H_8Na_2O_8 + 2NaHO_2 + 19HO$. Auch diese Substanz verliert bei 135—140° im Wasserstoffstrome ihr Wasser und verwandelt sich in die amorphe Verbindung $C_8H_8Na_2O_8.2NaHO_2$. Die Versuche zeigen, dafs sich im Erythrit nur zwei Atome H durch Na ersetzen lassen, während die beiden anderen H-Atome des vieratomigen A. selbst bei Ggw. von überschüssigem Natron widerstehen. (Cr. **112.** 1006—9. [4/5.*].) SACHSSE.

E. Duvillier, *Bildung von Dimethylakrylsäure.* Vf. hat schon früher (**90.** I. 963) die Entstehung einer kleinen Menge dieser Säure bei der Einw. von Trimethylamin auf Bromisovaleriansäureäther beobachtet. Durch eine kleine Abänderung des Verfahrens hat er die Säure in gröfserer Menge dargestellt und beschreibt ihre Eigenschaften. Die Säure ist ölförmig, krystallisiert aber teilweise, wl. in Wasser, sie siedet zwischen 175—195° und absorbiert Brom und Jod. (Cr. **112.** 1012. [4/5.*].) SACHSSE.

Ed. Hjelt, *Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Laktonbildung bei verschiedenen γ-Oxysäuren.* Vf. wollte durch seine Versuche die Abhängigkeit der Neigung zur Wasserabspaltung von der Konstitution der Säuren ermitteln u. findet als Zeit, nach welcher 50% der Säuren in Laktone umgewandelt sind:

für	Minuten
γ-Oxybuttersäure	906
γ-Oxyvaleriansäure	126
γ-n-Oxycapronsäure	70
γ-Oxyisocapronsäure	56
Oxymethylbenzoësäure	15

Zunehmende Gröfse oder Anzahl der Kohlenwasserstoffreste in der durch Sauerstoff sich schliefsenden Kohlenstoffverkettung begünstigt also die intramolekulare Wasserabspaltung bei den γ-Oxysäuren. (B. **24.** 1236—39. 11/5. [18/4.] Helsingfors. Univ.-Lab.) WAGNER.

Angelo Angeli, *Zur Kenntnis des Eulyts.* Der Vf. hat dies Oxydationsprod. der Citrakonsäure mit $KHSO_4$ destilliert u. aus dem Destillat eine Verb. $C_{18}H_{18}N_6O_4$, orangegelbe Blätter, F. 110—111°, mittels Phenylhydrazin isoliert. Sie ist das Di-

hydrazon eines ursprünglich gebildeten Diketons, $C_6H_6N_2O_6$. (B. **24.** 1303—5. 11/5. [20/4.] Bologna. CIAMICIAN's Lab.) WAGNER.

Heinrich Klinger u. Ludolf Schmitz, *Über Dibutyryl und Divaleryl.* Nachdem das Isobenzil als ein Glykolester erkannt ist (s. S. 1061), war ähnliche Konstitution für Dibutyryl und Divaleryl zu erwarten, dies um so mehr, als ihnen die gelbe Farbe der Diketone fehlt, u. Dibutyryl nur ein Monoxim bildet. Vff. erhitzten nun Dibutyryl mit alkohol. KOH und erhielten außer Buttersäure ein schon von FREUND erhaltenes Öl, welches sie als *Butyroin*, $C_3H_7.CO.CH(OH)C_3H_7$, bezeichnen, u. welches sich dem Benzoin entsprechend verhält. Mit KOH geht es in *Dipropylglykolsäure*, $(C_3H_7)_2C(OH)COOH$, Nadeln aus h. W., F. 72—73°, $Ba[(C_3H_7)_2C(OH)COO]_2$ über. MÜNCHMEYER's Dibutyrylmonoxim dürfte Butyroinoxim sein. Das Dibutyryl ist also als *Butyroindibutyrat* zu bezeichnen, das Divaleryl als *Isovaleroindivalerat.* Es giebt bei der Verseifung außer Valeriansäure *Isovaleroin*, $C_4H_9CO.CH(OH)C_4H_9$, Öl, K_{12}. 85—95°, welches durch KOH in *Diisobutylglykolsäure*, $(C_4H_9)_2C(OH)COOH$, Nadeln aus Wasser, F. 114°, übergeht. (B. **24.** 1271—76. 11/5. [23/4.] Bonn. Univ.-Lab.) WAGNER.

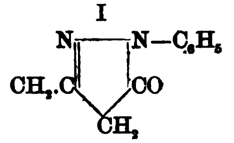
Angelo Angeli, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Acetonylaceton.* Es entsteht eine Verb. $C_6H_4N_2O_3$, Krystalle aus sd. Bzl., F. 128—129°, ll. in Bzl., Aceton, Essigester, weniger in Ä., kl. in W. u. Lg., sie bildet mit Phenylhydrazin die Verb. $C_{12}H_{10}N_4O_2$ u. wird vorläufig als ein Methylketopentenderivat betrachtet. (B. **24.** 1305—6. 11/5. [20/4.].) WAGNER.

Americo Andreocci, *Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf (1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon und auf Antipyrin.* In einer früheren Arbeit (**90.** II. 951) hat Vf. als Produkt der Einw. von Phosphorpentasulfid auf Phenylmethylpyrrodiazolon, $C_9H_9N_3O$, u. auf Phenyldimethylpyrrodiazolon, $C_9H_8(CH_3)N_3O$, die Base $C_9H_9N_3$ u. als Prod. der Einw. desselben Sulfids auf Phenylpyrrodiazolon, $C_8H_7N_3O$, oder auf Phenylisomethylpyrrodiazolon, $C_8H_6(CH_3)N_3O$, die homologe Base $C_8H_7N_3$ erwähnt. Die Reaktion des Pentasulfids auf die Pyrrodiazolonderivate kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

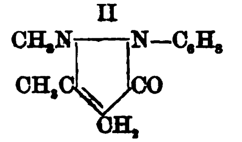
$$C_9H_9N_3O + H_2 = H_2O + C_9H_9N_3$$
$$C_9H_8(CH_3)N_3O + H_2 = CH_3.OH + C_9H_9N_3$$
$$C_8H_7N_3O + H_2 = H_2O + C_8H_7N_3$$
$$C_8H_6(CH_3)N_3O + H_2 = CH_3.OH + C_8H_7O_3.$$

Das Pentasulfid hat in diesem Falle als Reduktionsmittel gewirkt, wofür man ein Beispiel schon in der Umwandlung des Phenols, $C_6H_5.OH$, u. des Pyrogallols, $C_6H_3(OH)_3$, in Benzol hat. Um zu sehen, ob sich die Rk. verallgemeinern lasse, hat Vf. Phosphorpentasulfid auf (1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon (I) u. auf Antipyrin (II) einwirken

I



II

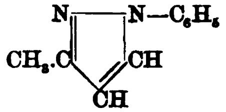


lassen und erhielt dabei eine monomethylierte Base, $C_{10}H_{10}N_2$, welche sich von dem Phenylmethylpyrazolon, $C_{10}H_{10}N_2O$, nur durch ein O-Atom weniger und von dem Antipyrin außerdem noch dadurch unterscheidet, daß ein CH_3 durch H ersetzt ist. Die Rk. erfolgt demnach in analoger Weise wie mit den Pyrrodiazolonderivaten u. läßt sich folgendermaßen ausdrücken:

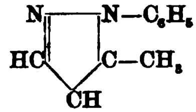
$$C_{10}H_{10}N_2O + H_2 = H_2O + C_{10}H_{10}N_2$$
$$C_{10}H_9(CH_3)N_2O + H_2 = CH_3OH + C_{10}H_{10}N_2.$$

Die Base ist nach ihrer Entstehung u. nach ihren chemischen u. physikalischen Eigenschaften ein Pyrazolderivat, nämlich (1)-Phenyl-(3)-methylpyrazol (III), und ist identisch mit dem von CLAISEN u. STYLOS (**88.** 740) aus Acetessigaldehyd erhaltenen Prod. Dadurch ist bewiesen, dafs das Methylphenylpyrazol, welches CLAISEN durch Spaltung der Methylphenylpyrazolcarbonsäure erhielt, u. welches nur in einer Kältemischung erstarrte, die Verb. IV ist. Die Base $C_{10}H_{10}N_2$ verwandelt sich durch Oxydation in die Phenylpyrazolcarbonsäure, $C_{10}H_8N_2O_2$, um, welche mit der von KNORR (**89.** I. 288) erhaltenen isomer ist.

III



IV



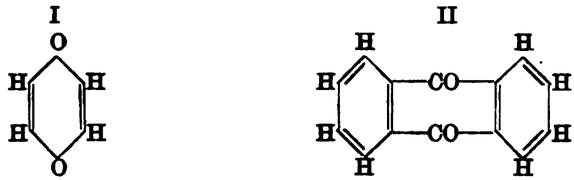
Die Base $C_{10}H_{10}N_2$ bildet grofse, farblose Prismen von Diamantglanz, welche bei 35—36° schm., bei 255° sd. und sich mit Wasserdämpfen auch bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigen, unl. in W., l. in A., Ä. und PAe. Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{10}N_2HCl$, ist in W. ll., ein Überschufs desselben wirkt aber zers. Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{10}N_2)_2H_2PtCl_6 + aq.$, krystallisiert in Blättchen oder Nadeln und ist in mit HCl angesäuertem W. u. in A., namentlich warmem l. Bei 100° verliert es sein Krystallisationswasser und bei 130—150° Chlorwasserstoff, wobei es sich wahrscheinlich in die Platinpyrazolbase, $(C_{10}H_9N_2)_2PtCl_2$, umwandelt. Die Base $C_{10}H_{10}N_2$ giebt mit Schwefelsäure u. Dichromat keine Färbung. Nach Reduktion mit Na u. A. entsteht mit diesen Reagenzien die intensive, aber sehr vorübergehende rotviolette Färbung der Pyrazoline. Die Säure $C_{10}H_8N_2O_2$ schm. bei 143° u. l. sich in h. W., Ä. u. A. (RAL. **7.** 269—71. 5/4.) SACHSSE.

J. Lifschütz, *Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Pflanzenfasern.* Das leitende Bestreben bei der vorliegenden Unters. war eine vollständige Isolierung der Cellulose aus Pflanzenfasern bei guter Ausbeute mit einer möglichst verd. Salpetersäure, entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder nur unter gelinder Erwärmung zu bewerkstelligen. Dies gelingt auch vollständig, wenn die Salpetersäure mit Schwefelsäure gemischt angewandt wird. Am besten eignet sich für diesen Zweck eine 25—30%-ige Salpetersäure. Als Versuchsmaterial wurde Kiefernholz angewendet. Das Säuregemisch hat ein D. 1,34—1,36 u. enthält 32% H_2SO_4 u. 18—20% HNO_3. Man übergiefst das in Kuben von 10—15 mm Seitenlänge zerkleinerte Kiefernholz mit 10—15 Tln. des Gemisches u. erwärmt 14—16 Stdn. auf 40—50°. Nach dieser Zeit hat die Gasentwickelung bereits nachgelassen. Das hellgelbe Zwischenprodukt wird warm herausgenommen, zuerst mit k., dann mit h. W. gewaschen u. mit einer verd. Sodalösung bis zur Zerfaserung gekocht, von der dunkelbraunen Lauge getrennt und nach dem Auswaschen mit möglichst reinem W. tüchtig geschüttelt. Nach kurzer Zeit ist der ganze Faserstoff in einen feinen Brei von farblos durchsichtigen Fasern verwandelt. Durch Filtrieren und Waschen erhält man die reine Cellulose. Letztere sieht dann weifs u. seidenglänzend aus, ist vollkommen neutral, zeigt keine Rk. auf Lignin und ist von ausgezeichneter Stärke und Verfilzbarkeit. Nitrocellulose ist nicht vorhanden, Ausbeute 38—41% des angewandten trockenen Holzes. Aus dem abgegossenen hellgelben Säuregemisch läfst sich Oxalsäure darstellen, deren Ausbeute 29—30% ebenfalls des angewandten trockenen Holzes beträgt. (B. **24.** 1186—92. 11/5. [Februar.] Grünau bei Berlin.) SACHSSE.

Oskar Widman, *Zur Geschichte des Cymols.* Vf. weist darauf hin, dafs R. MEYER selbst sagt (B. **14.** 1137): „Wir (MEYER u. BONE) haben nun das Isocymol nach der Methode von JACOBSEN aus γ-Bromcumol, Jodmethyl u. Natrium synthetisch dar-

gestellt u. fanden die Angaben seines Entdeckers durchaus bestätigt." Übrigens hat Vf. in seiner Tabelle (**91.** I. 618) als einzige Abweichung seiner u. MEYER's Angaben die Differenz im Krystallwassergehalte des isocymolsulfosauren Bariums bezeichnet. (B. **24.** 1362—63. 11/5. [30/4.].) WAGNER.

C. Gräbe, *Über Chloranil.* Vergleicht man hinsichtlich der Konstitution des Chloranils die Rkk., welche sich besser durch die Hyperoxydformel erklären lassen (leichter Übergang in Hydrochinon, Verhalten gegen PCl_5), mit jenen, welche für ein Diketon sprechen (NEF's Beobachtungen über Addition von Brom an Chinon etc.), so erscheint die FITTIG'sche Chinonformel (I) als die wahrscheinlichere. Das so sehr verschiedene Verhalten von Chinon und Anthrachinon ist dann so zu erklären, daſs die Kohlenstoffatome im Chinon ein sehr viel gröſseres Bestreben haben, sich untereinander wieder so, wie im eigentlichen Benzolring, zu verbinden, als die des Anthrachinons (II), den dem Anthracen eigentümlichen mittleren Ring zu bilden:



Zur Darst. des Chloranils (F. 290°) ergab sich aus den Verss. folgendes zweckmäſsiges Verfahren: 100 g salzsaures p-Phenylendiamin werden mit 250 ccm W. und 800 ccm roher Salzsäure übergossen, das Gefäſs in W. von Lufttemperatur gestellt, 250 g Kaliumchlorat sehr langsam hinzugefügt (Temp. der Masse nicht über 35—40°; Dauer des Eintragens 1 Tag) und am nächsten Tag die Masse bis zur vollständigen Zers. des Chlorates langsam erhitzt (bis 100°). Das so erhaltene rohe Chloranil (Ausbeute ca. 115 g), wird zur Reinigung abgesaugt, abgepreſst, mit roher Salzsäure (350—400 ccm) erwärmt (1—2 Stdn., Wasserbad) u. hierauf mit Kaliumchlorat oder Kaliumdichromat oxydiert. Zur Krystallisation des Chloranils dient am besten durch Schwefelsäure gereinigtes Toluol (auch Eg.). Durch Einw. der Salzsäure wird das im Rohprodukt vorhandene Trichlorchinon in Chloranil und Tetrachlorhydrochinon übergeführt, welch' letzteres durch unverändertes Trichlorchinon zu Chloranil nach der Gleichung:

$$C_6Cl_4(OH)_2 + C_6Cl_3HO_2 = C_6Cl_4O_2 + C_6Cl_3H(OH)_2$$

oxydiert wird. Chloranil vom F. über 280° kann als rein angesehen werden. Zur Trennung der bei der Krystallisation des Chloranils in den letzten Mutterlaugen enthaltenen Mengen von dieser Verb. und Trichlorchinon werden diese mit A. befeuchtet, mit der zehnfachen Menge W. übergossen, Schwefeldioxyd zur Umwandlung des Trichlorchinons in Trichlorhydrochinon in der Kälte eingeleitet (10—15 Min.) und letzteres kalt mit A. ausgezogen. Der Rückstand ist reines Tetrachlorchinon. Chloranil wird von SO_2 nur langsam angegriffen, dagegen leicht durch Jodwasserstoff in farbloses Tetrachlorhydrochinon übergeführt. Zur Bereitung der Chloranilsäure, $C_6Cl_2H_2O_4 + 2H_2O$ (Löslichkeit in 100 Tln. W.: 0,19 Tle. bei 13,5°; 1,41 Tle. bei 99°), wird rohes Chloranil in Natronlösung (Temp. 70—80°, 100 g NaOH in 2 l W.) eingetragen, nach 2 Stunden mit Kochsalz gefällt, mit NaCl-Lsg. ausgewaschen, das Natriumchloranilat hierauf in h. W. gelöst und die Säure ausgeschieden. Salze der Chloranilsäure: 1. *Kaliumsalz*, $C_6Cl_2O_4K_2 + H_2O$. 2. *Natriumsalz* mit $4H_2O$, weniger l. als K-Salz. — Beim Erhitzen (190—200°, 4 Stdn., Rohr) von Chloranil (6 g) mit PCl_5 (6 g) u. PCl_3 (5—6 g) erhielt Vf. 6,6 g reines Hexachlorbenzol, C_6Cl_6, während sich nach der Gleichung:

$$C_6Cl_4O_2 + PCl_5 + PCl_3 = C_6Cl_6 + 2POCl_3$$

6,8 g berechnen. — Aus Chloranil und 1 Mol. PCl_5 entstand ein Gemenge von Perchlorbenzol, einer phosphorhaltigen Verb. und vermutlich Hexachlorphenol. Beim Behandeln des Gemenges mit W. resultierte Pentachlorphenol (F. 185—186°, ll. in Alkalien u. daraus wieder unverändert fällbar.) (A. **263**. 16—31. 14/3. [11/1.] Genf. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

C. Gräbe u. **L. Weltner**, *Über Bromanil.* Noch leichter als Chloranil ist Bromanil aus Phenylendiamin zu erhalten. Zur Darstellung werden 10 g gepulvertes p-Phenylendiamin in 40 ccm Eg. gelöst, die Lsg. zu gekühltem Brom (40 ccm) ganz allmählich gegossen, das Gemisch über Nacht stehen gelassen, dann bis zur Entfernung von HBr erwärmt. Man giebt nun Wasser zu, erwärmt kurz, wäscht aus, trocknet das Produkt und oxydiert dasselbe durch Erwärmen und Abdampfen mit Salpetersäure (40 ccm, 36—40° B.). Hierauf folgt weiteres Erwärmen (2—3 Stdn., mäfsig, dann 100°) mit 40 ccm rauchender Salpetersäure, Zusatz von W., Auswaschen u. Umkrystallisieren aus Toluol (Ausbeute an Bromanil vom F. 295° 27—28 g). Ganz reines Bromanil schm. bei 300°. — Zur Darst. von Bromanilsäure (Löslichkeit in 100 Tln. W. von 99° = 2,26 g bei 15,5° = 0,145 g) wird das noch nicht aus Toluol krystallisierte Bromanil im feuchten Zustande (Menge aus 10 g Phenylendiamin) in 20 g Ätznatronlösung (450—500 ccm W., 80°) eingetragen, nach 1—2 Stdn. 40—50 g NaCl zugegeben, der Nd. mit 10%-ig. NaCl-Lsg. nachgewaschen u. aus der wss. Lsg. (h. W.) des Salzes mit HCl die Säure gefällt (Ausbeute: 16 g Bromanilsäure). — Salze der Bromanilsäure: *Kaliumsalz* mit 2 Mol. H_2O; *Natriumsalz* mit $4H_2O$, weniger l. als das Kaliumsalz. — Bei Einw. von PCl_5 auf Bromanil wird nicht nur der Sauerstoff, sondern auch alles Brom durch Chlor ersetzt, und entsteht hierbei in quantitativer Rk. Hexachlorbenzol, C_6Cl_6 (F. 220—222°, Nadeln aus Chlf.). — Bromanil (2 g), PBr_5 (4 g) u. PBr_3 (4 g) liefern bei 260—280° (4 Stdn.) glatt Hexabrombenzol, C_6Br_6 (F. über 300°). — Konzentrierte Lösungen von Kaliumsulfit liefern mit Bromanil als Hauptprod. thiochronsaures Kalium, während bei Anwendung von verdünnten Lösungen von Disulfit das Kaliumsalz der Dibromhydrochinondisulfonsäure, $C_6Br_2(OH)_2(SO_3K)_2 + 2H_2O$ (farblose Nadeln, ll. in h. W., l. in k. W., A.; Fe_2Cl_6 färbt die Lsg. violett), entsteht. Aus letzterem bildet sich mittels $BaCl_2$ das Bariumsalz, $C_6Br_2(OH)_2(SO_3)_2Ba + H_2O$ (farbl. Nadeln, swl. in k. W., l. in h. W.). (A. **263**. 31—38. 14/3. [11/1.] Genf. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

J. T. Hewitt, *Citraconfluorescein.* (JCh. **59**. 301—5. — C. **91**. I. 973.) ARENDT.

J. F. Eykman, *Shikimisäure.* Vor mehreren Jahren hat Vf. in den Früchten des Illicium religiosum, Sieb. (jap. Shikimi) eine neue Säure, die *Shikimisäure*, gefunden, welche wahrscheinlich zu den hydrierten Benzolderivaten zu zählen ist, und deren Formel $C_7H_{10}O_5$ ist. Die Säure bildet ein weifses, aus feinen Nadeln bestehendes Krystallpulver, F. 184°, D_{14}. 1,599. Vf. hat auch die elektrische Leitfähigkeit u. die Neutralisationswärme bestimmt, namentlich ist aber die Säure charakterisiert durch ihr hohes Rotationsvermögen. Die spez. Rotation ergiebt sich zu —246,3° u. die Molekularrotation zu —429°. Die Säure gehört somit zu den stärkst aktiven Körpern, in Form des Ammoniaksalzes ist die Rotation noch etwas höher als im freien Zustande, in beiden Fällen wächst sie mit der Konzentration. Andere Substanzen zeigen zum Teil ebenfalls Einflufs auf die Rotation. Von den normalen Salzen der Shikimisäure, welche sämtlich in W. ll. sind, sind die der Alkalien amorph. Das Ammoniaksalz krystallisiert dagegen, worüber Vf. ausführliche krystallographische u. optische Mitteilungen macht. Beim Erhitzen der Säure über den F. bilden sich Brenzcatechin, Dioxybenzoësäure, Phenol etc.

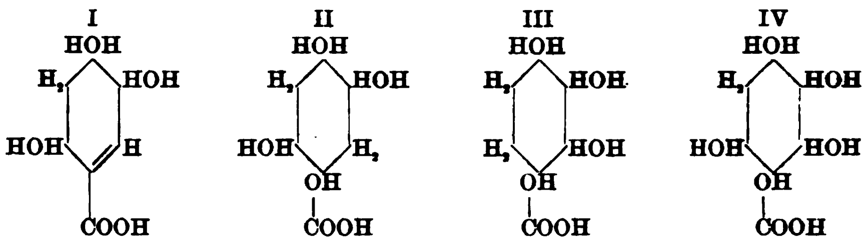
Durch Erhitzen der Shikimisäure mit Fettsäureanhydriden bilden sich Säurederivate: Triacetyl-, Tributyryl-, Tripropionylshikimisäure. Wird die Shikimisäure mit gewöhnlicher Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt teilweise Verkohlung

ein, und aus dem Rückstande läſst sich p-Oxybenzoësäure isolieren, deren Entstehung sich durch Abspaltung von 2 Mol. W. erklärt:

$$C_7H_{10}O_5-2H_2O = C_6H_4.OH.COOH\ (1.\ 4.)$$

In dem nicht krystallisierten Teile des Reaktionsprod. finden sich noch andere Körper, die nicht isoliert werden konnten. Wird eine mit HCl angesäuerte wss. Shikimisäurelösung mit Na-Amalgam behandelt, so entsteht die *Hydroshikimisäure*, welche farblose Krystalle bildet. Das Silbersalz der Hydrosäure ist $C_7H_{11}AgO_5$. Dichte, Refraktion u. Mol.-Leitfähigkeit sind bei der Hydrosäure geringer als bei der Shikimisäure, was mit der Aufnahme von zwei H-Atomen im Einklange steht. Auſser der krystallinischen Hydrosäure bildet sich noch eine amorphe, welche durch physikalische u. chemische Eigenschaften von dieser verschieden ist.

Durch Behandlung einer wss. Lsg. von Shikimisäure mit Brom erhält man die *Dibromshikimisäure*, $C_7H_{10}Br_2O_5$, deren wss. Lsg. beim Verdampfen in der Wärme das *Bromlakton*, $C_7H_9BrO_5$, unter Abspaltung von HBr liefert. Wird das Bromlakton mit der berechneten Menge Barytwasser (gleiche Moleküle) versetzt, so entsteht eine neutrale Lsg., aus welcher die *Dioxyhydroshikimisäure*, $C_7H_{12}O_7$, gewonnen werden kann. Verwandt ist die Shikimisäure, $C_7H_{10}O_5$, jedenfalls mit der Chinasäure, $C_7H_{12}O_6$, und dem daraus durch Wasserabspaltung nach HESSE entstehenden, sauer reagierenden Chinid, $C_7H_{10}O_5$. Als wahrscheinlichste Formel für die Shikimisäure (I), die Chinasäure (II oder III) u. die Dioxyhydroshikimisäure (IV) ergeben sich:



(B. **24.** 1278—1303. 11/5. [März.] Amsterdam.) SACHSSE.

C. Gräbe u. O. Schulteſs, *Über Thioxanthon.* Nach dem Verfahren zur Überführung der Phenylsalicylsäure in Xanthon erhielt J. H. ZIEGLER (**90.** II. 652) eine dem Xanthon analoge schwefelhaltige Verb. aus Phenylthiosalicylsäure. In Fortsetzung dieser Arbeit erhielten Vff. folgende Resultate: 1. Übereinstimmend mit den Angaben von ZIEGLER entsteht bei Zugabe (tropfenweise) des Chlorids der o-Diazobenzoësäure zur abgekühlten Lsg. von Thiophenol in Natronhydrat (1 Mol.) zunächst die *Diazoverbindung*, $C_6H_4(CO_2H)(N{=}N.SC_6H_5)$, (F. 60° unter Explosion, gelber Nd.), welche beim Erwärmen (50°) der alkal. Lsg. unter Stickstoffentw. die *Phenylthiosalicylsäure* (Diphenylsulfido-o-carbonsäure) $C_6H_4(CO_2H)(SC_6H_5)$ (F. 166°, farblose Blättchen aus verd. A. oder durch Sublimation, Nadeln aus Eg., kl. in k. W., wl. in h. W., l. in A., Bzl., Eg.) liefert. Zur Darst. der letzteren vermeidet man die Ausscheidung der Diazoverb. durch Lösen des Thiophenols (8,5 g) in überschüssigem Natronhydrat (15 g NaOH in 75 ccm W.) und Erwärmen (50°) während der Rk. — *Salze* der *Phenylthiosalicylsäure*: a. *Kaliumsalz*, $C_{13}H_9SO_2K$, farbl. Nadeln, ll. in W., wl. in A.; b. *Ammoniumsalz*, $C_{13}H_9SO_2NH_4$, weiſse Nadeln, l. in W.; c. *Silbersalz*, in W. unl. — Aus letzterem wurde mittels C_2H_5J der *Äthyläther*, $C_6H_4(SC_6H_5)(CO_2.C_2H_5)$, (F. 151°, farbl. Nadeln aus h. Lg.) dargestellt. 2. Die Phenylthiosalicylsäure wird durch Erwärmen mit Salpetersäure, (1 Vol. konz. HNO_3 u. 2 Vol. W.), zu *Sulfobenzid-o-carbonsäure*, $C_6H_4(CO_2H)(SO_2.C_6H_5)$, (F. 99°, weiſse Nadeln mit 1 Mol. H_2O aus 90%igem A.; wasserfrei, F. 152°; l. in A., Ä.; ll. in Chlf.) oxydiert

und durch Erwärmen (100°) mit konz. Schwefelsäure, (auch mittels Phosphorchlorid), unter Wasserabspaltung in *Thioxanthon*, $C_6H_4<^{S}_{CO}>C_6H_4$, (F. 209°, nach ZIEGLER F. 207°, gelbe Nadeln aus Chlf., K. 371—373° bei 715 mm) umgewandelt. 3. Das Thioxanthon entspricht in seinem Verhalten dem Xanthon. Es verbindet sich nicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin, wird mittels Chromsäure in Eg. zu *Benzophenonsulfon*, $C_6H_4<^{SO_2}_{CO}>C_6H_4$ (F. 185°, schwach gelbliche Nadeln aus A. oder Chlf., ll. in A., Ä., Chlf.; identisch mit dem von J. BECKMANN, B. **6**. 1112; **8**. 992, aus Benzophonon und Schwefelsäure erhaltenen Körper), oxydiert und durch Jodwasserstoff (160—180°; 5—6 Std. Ausbeute fast quantitativ) oder auch Zinkstaub, (Ausbeute 20%, Erhitzen), zu *Diphenylenmethansulfid*, $C_6H_4<^{S}_{CH_2}>C_6H_4$ (F. 128°; K. 340° bei 730 mm ohne Zers., Nadeln oder Säulen aus Chlf.; Nadeln durch Sublimation, wl. in k., besser in h. A. u. Ä.; ll. in Chlf.; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb oder gelbrot, mit gelber Fluoreszenz), reduziert. Letzterer Körper wird auch beim Durchleiten von o-Tolylphenylsulfid durch eine glühende Röhre nach der Gleichung:

$$C_6H_5.S.C_6H_4.CH_3 = C_6H_4<^{S}_{CH_2}>C_6H_4 + H_2$$

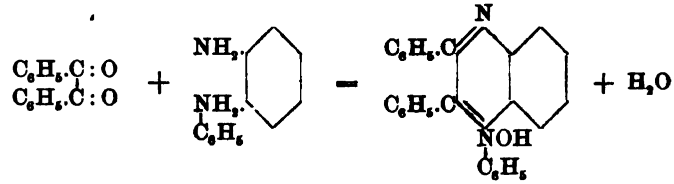
erhalten, ähnlich wie Anthracen aus o-Benzyltoluol oder Akridin aus o-Tolylanilin, nur findet keine weitere Kondensation statt. — Entgegen dem Verhalten des Xanthons wird Thioxanthon durch Kalihydrat nicht in ein Benzophenonderivat übergeführt, sondern zu Phenylthiosalicylsäure regeneriert. 4. Jodwasserstoff reduziert Benzophenonsulfon zu *Diphenylenmethansulfon*, $C_6H_4<^{SO_2}_{CH_2}>C_6H_4$, (F. 170°, farbl. Nadeln aus A., wl. in Ä., k. A.; ll. in h. A., h. Ä.; sublimiert gut), welche Verb. mittels Chromsäure leicht wieder zu Benzophenonsulfon oxydiert wird. (A. **263**. 1—15. 14/3. [11/1.] Genf. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Richard Meyer, *Über Benzalazomalonsäure*. Für die **88**. 329 vom Vf. aus Diazobenzolchlorid u. Malonsäureester dargestellte und mit Phenylhydrazonmesoxalsäure identisch befundene Benzalazomalonsäure wird eine abgeänderte Darstellungsweise mitgeteilt. Man läfst die beiden Verbb. in alkoh. Lsg. von essigs. Na aufeinander wirken (vgl. O. FISCHER und HEPP B. **19**. 2251.) Die Säure zers. sich beim Schm., in den Prodd. wurde nichts wesentliches aufgefunden. $C_6H_5.N:N.CH(COOAg)_2$, hellgelber Nd.; $C_6H_5.N:N.CH(COOH[COOC_2H_5])$, gelbe Nadeln aus A., F. 114°, aus dem Ag-Salz und C_2H_5J ist identisch mit dem von v. PECHMANN **91**. I. 871 beschriebenen. (B. **24**. 1241—45. 11/5. [21/4.] Braunschweig. Lab. f. anal. und techn. Chemie.) WAGNER.

C. Willgerodt, *s-Trinitrosophenyl-p-bromazobenzol der Formel* $C_6H_2(NO)_3^{2.4.6}(N_2).^1C_6H_4.Br^4$. Die Verb. entsteht durch Kochen von Pikryl-p-bromphenylhydrazin oder Trinitrophenyl-p-bromazobenzol oder Dinitronitrosophenyl-p-bromazobenzol oder Nitrodinitrosophenyl-p-bromazobenzol mit Jodkaliumeisessiglsg.

s-Trinitrosophenyl-p-bromazobenzol, $C_{12}H_6BrN_5O_3$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 215°, l. in sd. A. u. Bzl., sll. in Chlf., swl. in Ä. (B. **24**. 1320. 11/5. [25/4.] Freiburg i. Br.) WAGNER.

F. Kehrmann u. **J. Messinger**, *Zur Kenntnis der Azoniumverbindungen*. Anläfslich der Mitt. von O. FISCHER (**91**. I. 750) teilen Vff. mit, dafs nicht nur Oxychinone u. α-Ketonalkohole, sondern auch o-Diketone mit am Amidstickstoff substituierten o-Diaminen reagieren. Unter gewissen Bedingungen entstehen dabei die den Saffraninen zu Grunde liegenden Azoniumbasen (Patent für Farbenfabriken vorm. FR. BAYER & Co. Elberfeld). Z. B. entsteht nach:



das *N-Phenyldiphenyläthophenazoniumhydrat*, $C_{26}H_{20}N_2O$, schwefelgelbe Prismen aus sd. A., F. 134—135°, ll. in A., Ä., Bzl. mit gelber Farbe u. grüner Fluoreszenz, diese Lsgg. sind geschmacklos, die der Salze äufserst bitter; $C_{26}H_{19}N_2Cl + FeCl_3$, goldgelbe Prismen, zl. in W. ohne Zers., kl. in 10%ig. HCl u. in A.; $(C_{26}H_{19}N_2)_2H_2PtCl_6$, braungelbe Schuppen, kl. in W. u. A. (B. **24.** 1239—41. 11/5. [20/4.] Aachen. Anorg. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

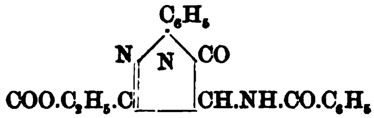
A. Hantzsch, *Über die Isomerie der Oxime und ihr Auftreten in der Fettreihe.* Vf. weist die Anschauungen MINUNNI's (**91.** I. 797) zurück, da diese durch eine ganze Anzahl bekannter Thatsachen widerlegt sind, z. B. die leichte Nitrilbild. der β-Oxime, die von HANTZSCH mit der BECKMANN'schen Umlagerung erhaltenen isomeren Säureanilide (**91.** 405), die Zahl der bekannten Isomeren und den Mangel der prägnanten Eigenschaften partiell hydrierter Benzolderivate bei den Isooximen, wie sie diese nach MINUNNI's Formel zeigen müfsten. Vollends erledigt sich MINUNNI's Theorie, weil inzwischen auch isomere Oxime der Fettreihe erhalten wurden. Bei deren Aufsuchung leitete folgende Gedankenreihe. Im allgemeinen widerstreben die Alkoholradikale einer Annäherung des Oximhydroxyls; enthalten Oxime nur ein Alkyl, C_nH_{2n+1}, so entsprechen sie der Raumformel $\begin{matrix} C_nH_{2n+1}.C.X \\ \| \\ N.OH \end{matrix}$. Das Hydroxyl bevorzugt aber statt des aromatischen Radikals, z. B. die Nähe der Carboxylgruppe wie in der Phenyl- u. Thienylglyoxylsäure: $\begin{matrix} X.C.COOH \\ \| \\ N.OH \end{matrix}$. Noch mehr tritt dies bei den Oximen der Ketonsäuren hervor. Isomere Oxime der Fettreihe liefsen sich deshalb erhalten, wenn in der Formel (X, Y):C:NOH sowohl X als Y nicht ein Alkyl, C_nH_{2n+1}, sondern die Gruppe COOR oder $CH_2.COOR$ bedeutet. Dies ist bei den Oximen der Bernsteinsäure der Fall, ebenso bei den Dioximen der Bernsteinsäure (siehe die Abhandlungen im folgenden Heft: SÖDERBAUM u. CRAMER.) (B. **24.** 1192—98. 11/5. [15/4.] Zürich.) WAGNER.

Wilhelm Wislicenus, *Über den Benzoylamidooxalessigester (Oxalhippursäureester) und die Benzoylamidobrenztraubensäure.* Oxalester u. Hippursäureester vereinigen sich nach:

$$\begin{matrix} COO.C_2H_5 \\ | \\ COO.C_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2.NH.H.CO.C_6H_5 \\ | \\ COO.C_2H_5 \end{matrix} + NaOC_2H_5 = \begin{matrix} CO.COO.C_2H_5 \\ CNa.NH.CO.C_6H_5 \\ COO.C_2H_5 + 2C_2H_5OH. \end{matrix}$$

Die Rk. erfolgt äufserlich wie bei der Darst. des Oxalessigesters (1113).

Natriumoxalhippursäureester, $C_{15}H_{16}O_6NNa$, ll. in h. A., daraus gallertig fallend, Ausbeute 50—60% an krystallisiert ausfallender Verbindung; *Oxalhippursäureester*, $C_{15}H_{17}NO_6 + H_2O$, Nädelchen aus Ä., F. 73—74°, ll. in h. W., h. Bzl., Ä., A., swl. in Lg., die wasserfreie Verb. ist ölig, aus den Mutterlaugen wurde einmal eine Verb. $C_{13}H_{11}NO_5$, gelbe Blättchen aus h. Bzl., F. 164°, erhalten, ll. in A., wl. in Ä., unl. in Lg.; Phenylhydrazon des Oxalhippursäureesters, $C_{21}H_{23}N_3O_5$, F. 133—134°, geht beim K. mit Eg. in das Pyrazolonderivat:



über, hellgelbe Krystalle aus sd. Eg., F. 194—195°, durch Verseifen mit NaOH erhält man die Säure $C_{17}H_{13}N_3O_4$, gelbliche Nädelchen, F. 185—190° unter Zers., ll. in A., Bzl., wl. in W., Ä., Lg., merkwürdiger Weise enthält sie noch die Benzoylgruppe. Der Oxalhippursäureester erleidet durch Alkali Säurespaltung in die Komponenten, durch Säuren Ketonspalt. in CO_2, A. u. *Benzoylamidobrenztraubensäure*, C_6H_5.CO. NH.CH_2.CO.COOH, Flocken aus Ä., l. in h. W., sll. in A., wl. in Ä. (B. **24.** 1257 bis 63. 11/5. [23/4.] Würzburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Hugo Schiff u. **A. Vanni**, *Umwandlungen des Amidotolyloxamäthans.* Durch K. der alkoh. Lsg. des Amidotolyloxamäthans (**91.** I. 824) mit Oxalester entsteht *Toluylendioxamäthan*, $C_6H_3(CH_3)^1(NH.C_2O_2.OC_2H_5)_2^{2.4}$, Nadeln aus Ä., F. 130°, durch gleiche Behandlung entsteht aus Amidotolyloxamid *Oxamäthanotolyloxamid*, C_6H_3 $(CH_3)^1(NH.C_2O_2.OC_2H_5)^2(NH.C_2O_2.NH_2)^4$, Nadeln aus verd. A., F. 210° unter Zers. Aus den alkoh. Lsgg. dieser beiden Verbb. entsteht durch alkoh. NH_3 *Toluylendioxamid*, $C_6H_3(CH_3)^1(NH.C_2O_2NH_2)^{2.4}$, Krystalle aus A., durch W. entsteht daraus das in wss. Lsg. stark süfs schmeckende Ammonsalz der Toluylendioxamsäure. Der Äthylester der Uramidotolyloxamsäure (**91.** I. 824), das *Uramidotolyloxamäthan*, $C_6H_3(CH_3)^1(NH.CO.NH_2)^2(NH.C_2O_2.OC_2H_5)$, entsteht aus Amidotolyloxamäthansulfat u. Kaliumcyanat, F. 218°; alkoh. NH_3 bildet daraus *Uramidotolyloxamid*, $C_6H_3(CH_3)^1$ $(NHCO.NH_2)^2(NH.C_2O_2.NH_2)^4$, F. 239° unter Zers. (B. **24.** 1315—17. 11/5. [24/4.] Florenz. Univ.-Lab.) WAGNER.

P. Biginelli, *Über Aldehyduramide des Acetessigesters.* Aldehyde vereinigen sich mit Harnstoff z. B. nach:

$$C_6H_5.CHO + NH_2.CO.NH_2 = C_6H_5.CH:N.CO.NH_2 + H_2O$$

(SCHIFF) zu Acetessigester und Harnstoff, nach R. BEHREND zu p-Uramidocrotonsäureester:

$$CH_3.CO.CH_2.COO.C_2H_5 + NH_2.CO.NH_2 =$$
$$CH_3.C(NH.CO.NH_2):CH.COO.C_2H_5 + H_2O.$$

Ein Gemisch von Acetessigester u. Benzaldehyd tritt mit Harnstoff unter Bild. von β-Benzuramidocrotonsäureester, $CH_3.C(NH.CO.N:CH.C_6H_5):CH.COO.C_2H_5$, zusammen, Blätter aus sd. A., F. 207—208°, dieselbe Verb. entsteht aus Benzaldehyd u. β-Uramidocrotonsäureester. (B. **24.** 1317—19. 11/5. [24/4.] Florenz. Univ.-Lab.) WAGNER.

Heinrich Klinger u. **Otto Standke**, *Über das Isobenzil.* Vff. beschreiben die Darst. der Verb., sie erhielten aus 100 g Benzoylchlorid 8 g Isobenzil. Ein Nebenprod. (B. **16.** 995) erwies sich als Hydrobenzoindibenzoat. Das Isobenzil selbst liefert mit HCl im Rohre Benzil u. Benzoësäure, mit alkoh. KHO Benzoin u. Benzoësäure. Hieraus kann man schliefsen, dafs das Isobenzil das Dibenzoat eines Diphenylacetylenglykols, d. h. *Tolallyldibenzoat* (?) ist. Das Glykol, $\begin{matrix} C_6H_5.C.OH \\ \| \\ C_6H_5.C.OH \end{matrix}$, lagert sich beim Verseifen in Benzoin um, dieses nach Privatmitteilung von KLINGEMANN beim Erhitzen mit HCl in Benzil. Zur Darst. des Isobenzils übergiefst man 900 g zerstofsenes $2^1/_2$%ig. Na-Amalgam mit 150 ccm Ä. und fügt allmählich 100 g Benzoylchlorid zu. Nach etwa einer Stunde erhitzt man 36 Stdn. lang zum Sieden, filtriert, extrahiert den Rückstand mit Ä., schüttelt die Ä.-Lsg. mit Sodalösung und verdunstet, Man reinigt es durch Krystallisieren aus sd. A. u. schliefslich aus k. Ä. vom darin swl. Hydrobenzoindibenzoat. (B. **24.** 1264—71. 11/5. [23/4.] Bonn. Univ.-Laborat.) WAGNER.

Heinrich Klinger u. **Ludolf Schmitz**, *Über eine neue Bildungsweise von Isobenzil.* Durch Einw. von Na-Draht (3,3 g) auf eine Lsg. von 20 g Benzoylchlorid u. 15,1 g Benzaldehyd in 300 ccm Ä. entsteht NaCl, C_6H_5.COONa u. Hydrobenzoindibenzoat, sowie Isobenzil. Die Ausbeute ist schlecht, die Rk. entspricht der Cumylsynthese aus Cuminylchlorid u. Cuminolkalium. (B. **24.** 1276—77. 11/5. [23/4.] Bonn. Univ.-Lab.) WAGNER.

Karl Heumann, *Nichtbildung eines Indigokörpers aus p-Tolylglycin durch Alkalischmelze.* ECKENROTH hat (**91.** I. 752) mitgeteilt, daſs beim Schmelzen von p-Tolylglycin mit KHO eine Indigoverb. entstände. Nach dem Vf. ist dies unrichtig, p-Tolylglycin bildet gegenüber anderen aromatischen Glycinen eine Ausnahme. (B. **24.** 1346. 11/5. [29/4.] Zürich.) WAGNER.

Agrikulturchemie.

Julius Stoklasa, *Über die Thomasschlacke.* Vf. hat zunächst Düngungsversuche mit den chemisch reinen Hauptrepräsentanten der Phosphorsäure (Mono-, Di-, Tri- u. Tetracalciumphosphat) an Humus-, Kalk-, Lehm- u. Sandboden angestellt. Als Versuchspflanze diente die Gerste. Auf einer Abteilung wurden 1,25 g Phosphorsäure in verschiedener Form u. 1 g Salpeter verwendet; die Vegetationsperiode dauerte 55 Tage. Es ergab sich, daſs in den Humusböden ein bestimmtes Quantum der Phosphorsäure in Form des Tetracalciumphosphates ebenso wirke, als dasselbe Quantum in Form des Mono- u. Dicalciumphosphates. Je mehr die Ackererde „Matière noire" enthält, desto mehr erhöht die Phosphorsäure des Tetraphosphates die Pflanzenproduktion. Bei den Versuchen mit Thomasschlacke ergaben sich folgende Resultate: Die Wirkung der Thomasschlacke wird von der Menge der Matière noire bedingt, welche nicht nur wegen ihrer Eigenschaft, das W. zurückzuhalten, sondern auch durch den Einfluſs der Ulmin- u. Huminsäuren die Zers. des Tetracalciumphosphates beschleunigt. Enthält die Ackererde mehr als 3% Matière noire des Humusbodens, so kann man mit Vorteil die Thomasschlacke wohl auch für Sommergetreide benutzen, jedoch ist es nötig, dieselbe schon im Monat März einzuackern. Will man mit der Schlacke den gleichen Erfolg wie mit der in W. l. P_2O_5 erzielen, so muſs man von der aktiven P_2O_5 der Thomasschlacke um die Hälfte mehr benutzen, u. zwar 75 kg pro Hektar. Auf die an „Matière noire" ärmeren Ackererden sind 100 kg der aktiven P_2O_5 der Thomasschlacke zu nehmen. Die Herbstdüngung mit Thomasschlacken für Wintergetreide in den an „Matière noire" reichen Ackererden (Humusboden, humoser Lehmboden u. humoser Sandboden) hat einen guten Erfolg, wenn man auf 1 ha 75 kg der aktiven P_2O_5 der Thomasschlacke benutzt; für die ärmeren Ackerböden mit 1—3% Matière noire sind 100 kg der aktiven P_2O_5 der Thomasschlacke zu nehmen. Letztere soll eingeackert oder eingeeggt werden. In Kalk- u. Sandböden mit weniger als 0,75% Matière noire genügten nicht einmal 100 kg aktive P_2O_5 der Thomasschlacke. Die mit 50° Bé. zers. Thomasschlacke enthielt 7,5% Gesamt-P_2O_5, welche gröſstenteils an Fe gebunden waren, u. 5,4% $FeSO_4$. Zu vergleichenden Versuchen mit dieser aufgeschlossenen Schlacke benutzte Vf. den von dem Alluvium des verwitterten Granites u. Gneiſses gebildeten Lehmboden. Als Schluſsfolgerung aller seiner Versuche stellt Vf. folgende auf: Kennt man die Beschaffenheit der Ackererde, so ist es nach den beschriebenen Versuchen leicht, zu kalkulieren, wie günstigere Verhältnisse erzielt werden können. Da nun die Thomasschlacke von den Verkäufern häufig bedeutend verfälscht wird, so soll man dem Verkäufer nur die aktive P_2O_5 bezahlen u. von der Versuchsstation nur die in der Thomasschlacke enthaltende l. P_2O_5 bestimmen lassen, welche in der Citronensäurelösung zu ermitteln ist. (ChZ. **15.** 543—44. 563—64. April.) PROSKAUER.

H. Schultze, *Der landwirtschaftliche Wert der Abflufswässer von Zuckerfabriken.* Die ungereinigten Abflufswässer besitzen unbestritten einen sehr grofsen Düngewert, trotzdem hat die Verwendung derselben zu Düngezwecken bis jetzt nur ungenügend stattgefunden. Den Zuckerfabriken hat es meist grofse Mühe verursacht, nur in bescheidenen Grenzen Terrain zur Berieselung zu erhalten, weil die anliegenden Landwirte der Sache nicht das nötige Interesse entgegenbrachten. Vf. führt nun die Analysen der Abflufswässer einiger Zuckerfabriken an, aus denen für die Gesamtmenge der Abflufswässer während der Kampagne sich ganz enorme Mengen an einzelnen Düngstoffen ergeben, welche bei einzelnen Fabriken ein Düngerkapital von über 20 000 Mark ausmachen können. Dabei wird bemerkt, dafs diese Fabriken nicht osmosierten, und dafs da, wo die Osmosewässer noch hinzutreten, die Abflufswässer noch bedeutend gehaltreicher werden. Von den fraglichen Zuckerfabriken berieseln allerdings die meisten, manche in ganz erschöpfender Weise, die meisten aber viel zu kleine Flächen, um eine einigermafsen befriedigende Ausnutzung der Pflanzennährstoffe erzielen zu können. Es soll nicht geleugnet werden, dafs der Ausdehnung der Berieselung erhebliche Schwierigkeiten entgegenstehen. Namentlich wird über den Mangel an Land in geeigneter Lage geklagt. Es wäre aber doch vielleicht möglich, diese wertvollen Düngstoffe durch Pumpwerke zu heben und damit anderen Ländereien zugänglich zu machen. (NZRb. **26**. 197—201. 29/4.) SACHSSE.

E. Wollny, *Beeinflussung der Fruchtbarkeit der Ackerkrume durch die Regenwürmer.* Aus Ernteermittelungen zieht Vf. den Schlufs, dafs der wurmhaltige Boden unter sonst gleichen Umständen eine beträchtlich gröfsere Fruchtbarkeit besitzt als der wurmfreie. Die durch die Anwesenheit von Würmern hervorgebrachten Mehrerträge schwankten in den 32 Versuchen sehr beträchtlich zu Gunsten des wurmhaltigen Bodens, u. Vf. ist daher der Ansicht, dafs die Rolle, welche den Würmern im Boden zuerteilt ist, in Rücksicht auf das Pflanzenwachstum eine nützliche u. beachtenswerte ist. Hinsichtlich der Ursachen dieser eigentümlichen Beeinflussung des Pflanzenwachstums durch die Würmer ergaben weitere Unterss., dafs durch die Thätigkeit derselben Abänderungen der Erde sowohl in physikalischer wie chemischer Beziehung bedingt werden. Infolge der durch die Regenwürmer bewirkten Krümelung des Bodens wird die Wasserkapazität vermindert, die Luftkapazität dagegen erhöht. Der mechanische Zustand des Bodens wird durch die Thätigkeit der Würmer in einer für das Pflanzenwachstum günstigen Weise abgeändert, u. zwar dadurch, dafs das Erdreich unter Mitwirkung der Würmer gekrümelt und für Luft u. W. leichter durchdringbar wird. Auch die CO_2-Entwickelung ist in dem wurmhaltigen Boden eine wesentlich intensivere als in dem wurmfreien, ein Beweis, dafs die organischen Stoffe im ersteren leichter der Zers. unterliegen als im letzteren. Die Bestimmung der wasserlöslichen Bestandteile im Boden führte endlich zu dem Ergebnis, dafs die Menge der wasserlöslichen N-Verbindungen u. Mineralstoffe in der wurmhaltigen Erde gröfser ist als in der wurmfreien. (Forschungen auf d. Geb. d. Agrikulturphysik **13**. 381—95; Bied. **20**. 220—24. April.) SACHSSE.

Pierre Lesage, *Einflufs des Salzbodens auf den Stärkegehalt in Lepidium sativum.* Die Pflanzen wurden mit verschieden konzentriertem Salzwasser begossen u. dann auf Stärke untersucht. Es zeigte sich, dafs bei 12—15 g Salz pro Liter die Stärke vollständig verschwindet (vergl. **91**. I. 833.) (Cr. **112**. 891—93. [20/4.].) SACHSSE.

C. v. Feilitzen, *Kulturversuche des schwedischen Moorkulturvereins im Jahre 1890.* 1. *Feldspatmehl* ist kein geeignetes Düngemittel für den Moorboden. 2. Versuche über die *Bedeutung des Kalkes* für gewisse Moorböden bei Hafer und Klee zeigten, dafs der Hafferertrag mit dem steigenden Kalkgehalte nicht in dem Grade stieg wie der Kleeertrag. Bei anderweiten Versuchen zeigte sich, dafs in ungekalkten

Parzellen nur das Timotheegras zur Entwickelung kam, auf den übrigen Böden gedieh auch der Klee, u. zwar am besten in den mit Sand gemischten Böden. 3. *Wirkungen der Rohphosphate*, die Pflanzen hatten überall die Phosphorsäure aus den Rohphosphaten aufgenommen, jedoch scheinen dieselben nicht so günstig wie Thomasmehl gewirkt zu haben. Besonders gering war der Ertrag nach Kanada-Apatit. 4. *Versuche mit Hochofenschlacke.* Die feingemahlene Schlacke enthielt 32,8°/₀ Kalk. Bei Zugabe einer ihrem Kalkgehalt nach dem Kalkvorrat in den direkt gekalkten Gefäſsen entsprechenden Menge wurden auch gleichgroſse Ernten wie hier erzielt. Als Versuchspflanze diente Timotheegras. 5. *Verschiedene Kulturpflanzen auf verschiedenen Moorböden.* Die Versuche zeigen, wie verschieden eine und dieselbe Pflanze sich hier auch bei gleicher Düngung verhält. Die drei miteinander zu vergleichenden Versuchsböden waren ein roher Sphaguumboden, ein gut humifizierter Torfboden u. ein ziemlich schlecht zers. aber doch reicher Wiesenmoorboden. 6. *Verschiedene Deckungsmittel bei der Rimpau'schen Kultur.* Das Deckungsmaterial bestand aus Wiesenkalk, Lehm u. Sand. Als Versuchspflanze diente Gerste. Auf der mit Wiesenkalk gedeckten Parzelle reifte die Gerste 14 Tage früher als auf den übrigen Parzellen. Die Ernteresultate werden ohne Diskussion mitgeteilt. 7. *Feldversuche* bestätigten im groſsen ganzen die bei den eben besprochenen Versuchen im kleinen erhaltenen Ergebnisse. 8. *Bodenimpfungsversuche für Leguminosen.* Vier mit Sand gemischte und vier Parzellen ohne Sand erhielten eine gleiche Düngung von Kalk, Thomasschlacke u. Kainit. Dann wurden zu gleicher Zeit zwei besandete u. zwei nicht besandete Parzellen mit je 40 l Impferde (4000 l pro Hektar) geimpft und am selben Tage Ackererbsen eingesäet. Bald zeigte sich ein auffälliger Unterschied zwischen den geimpften u. den ungeimpften Parzellen. Erstere boten einen frischgrünen, letztere einen bleichgelben Anblick dar. Nach und nach entwickelten sich auch die letzteren besser, blieben jedoch stets hinter den geimpften weit zurück. Aus den Versuchen geht sowohl die günstige Wirkung der Impfung, sowie auch der Sandmischung des Sphaguummoorbodens für Erbsenkultur hinreichend hervor. (Svenska mosskulturföreningens Tidskrift 1890. 455—83; Bied. **24.** 224—32. April.) SACHSSE.

M. Maercker, *Düngung mit Kalisalzen.* Vf. erstattet Bericht über die von der Düngerabteilung der deutschen Landwirtschaftsgesellschaft veranstalteten Unters. über die Anwendung verschiedener Kalisalze u. insbesondere des Kainits in der Praxis. Die Unterss. betreffen die Anwendung der Kalisalze auf Wiesen, für Getreide, für stickstoffsammelnde Leguminosen, Futterrüben u. Kartoffeln, sowie für Gartenzwecke. Unsere Quelle teilt eine Fülle von interessanten Ergebnissen dieser Unterss. mit, deren Einzelanführung hier zu weit führen würde. Man gewinnt aus den gesamten Mitteilungen den Eindruck, daſs die Kalidüngung der Wiesen von dem höchsten wirtschaftlichen Nutzen geworden ist und allgemeine Verbreitung verdient. Ein überwältigend groſses Zahlenmaterial beweist ferner, daſs die Kaliphosphatdüngung in ihrer planmäſsigen Anwendung längst ein absolut unentbehrlicher Faktor des Wirtschaftsbetriebes in den leichteren und moorigen Bodenarten geworden ist. Wenn irgend etwas in der Lage war, den Landwirten die schwere Zeit der letzten Jahre überhaupt ertragbar zu machen, so ist dieses die auſserordentliche Erhöhung u. Verbilligung der Produktion, welche in den obengenannten, von der Natur weniger begünstigten Bodenarten durch verständnisvolle Anwendung der Kaliphosphatdüngung möglich geworden ist. Auch für Futterrüben u. Kartoffeln ist die Anwendung der Kalisalze auf leichteren Bodenarten u. Moorkulturen von den günstigsten quantitativen Erfolgen begleitet gewesen. Die chlorhaltigen rohen Kalisalze, namentlich wenn dieselben spät zu Kartoffeln verwendet werden, erniedrigen den Stärkegehalt in merkbarer Weise, während reines chlorfreies schwefelsaures Kali diese Wirkung nicht hat. Durch die Depression des Stärkegehaltes wird die Schmackhaftigkeit der

Kartoffeln beeinträchtigt, u. es tritt ein charakteristischer Seifengeschmack hervor. Die Erscheinung wurde indes mehr im Sand- u. Moorboden als in schweren Bodenarten beobachtet. Alle schädlichen quantitativen Einflüsse verschwinden, wenn die Kalisalze bereits zu den Vorfrüchten der Kartoffeln verwendet werden. (Mitteilg. d. Deutsch. Landwirtsch. Gesellsch. 1890. 188—91; Bied. **24.** 232—42. April.) SACHSSE.

M. Märcker, *Einflufs der Phosphorsäuredüngung auf die Zusammensetzung, den Ertrag und den Fabrikationswert in alten Zuckerrübenwirtschaften.* Um zu entscheiden, ob in Wirtschaften, in denen seit langen Jahren mit einem sehr grofsen Phosphorsäureüberschufs gearbeitet wurde, die Phosphorsäuredüngung einen quantitativen, qualitativen oder endlich fabrikativen Einflufs besitzt, wurden in mehreren Zuckerfabrikswirtschaften der Provinz Sachsen Düngungsversuche mit und ohne Phosphorsäure in solchem Umfange angestellt, dafs von jeder Art der Düngung Zuckerrüben eine volle Woche verarbeitet werden konnten. Hierbei ergab sich: 1. dafs wenn auch im allgemeinen durch die Phosphorsäuredüngung ein etwas höherer Ertrag hervorgebracht wurde, so doch ein Gewinn selbst bei Maximalmehrernte nicht erzielt wurde, wenn man die Kosten der Düngung mit in Rechnung zieht. 2. Dafs sich ein qualitativer Unterschied zu Gunsten der Phosphorsäuredüngung nicht erkennen liefs, trotzdem in den verschiedenen Wirtschaften sehr verschiedene Bodenarten vertreten waren. 3. Dafs sich weder in dem Gange der Fabrikation, noch in der Ausbeute oder in der Zus. der gewonnenen Prodd. ein Unterschied konstatieren läfst. Zahlreiche Beobachtungen lassen weiter erkennen, dafs in einigen Fällen die Phosphorsäure zweifellos eine treibende Wirkung ausgeübt und die Entwickelung in der ersten Zeit beschleunigt hat, so dafs die Rüben erheblich früher als die nicht mit Phosphorsäure gedüngten verzogen werden konnten. Ganz besonders scheint die Wirkung auf Äckern mit jungem Rübenbau, die noch nicht oft mit Phosphorsäure gedüngt waren, hervorzutreten. (Deutsche Landw. Presse **18.** 211—13; BIED. **24.** 244—46. April.) SACHSSE.

H. Putensen, *Bohnendüngungsversuche.* Durch die auf dem Provinzialgute Einum ausgeführten Verss. wird bewiesen, dafs der Stalldünger auch auf Boden, der in guter Kultur sich befindet, als Dünger zu Bohnen sich bezahlt macht. (Hildesheimer land- u. forstwirtschaftliches Vereinsblatt. **29.** 663—68; BIED. **24.** 246—48. April.) SACHSSE.

Heinrich, *Über den Fettgehalt der Milch nach Fütterung von Erdnufs- und Kokosnufskuchen.* Nach KIRCHNER kann der Fettgehalt der Milch noch erhöht werden, solange der Nährstoffbedarf der Milchkühe noch nicht allseitig gedeckt ist; nach Erfüllung dieser Bedingung sei eine einseitige Steigerung des Fettgehaltes der Milch innerhalb der Trockensubstanz nur in sehr kleinen Grenzen möglich (**90.** II. 71. 790). Vf. hat bei Versuchen mit Erdnufs- und Kokosnufskuchenfütterung diese Ansicht KIRCHNER's bestätigt gefunden u. konstatiert, dafs die Fettproduktion in der Milch prozentisch u. absolut durch die Kokosnufskuchenfütterung im Vergleich zu Erdnufskuchen beträchtlich gesteigert werden kann. Die verschiedenen Tiere verwerteten die Kokosnufskuchen in sehr ungleicher Weise. (Landw. An. Mecklenb. patriot. Ver. 1891. Nr. 9; MZ. **20.** 252—53.) PROSKAUER.

W. Kirchner, *Der Einflufs der Fütterung auf den Fettgehalt der Milch.* Ein in betreff seines Nährstoffgehaltes verstärktes Futter hat zwar keinen oder nur einen beschränkten Einflufs auf die Zus. der Milch, wohl aber auf die Menge der letzteren. Man ist also in der Lage, durch das Futter die Menge der erzeugten Milch und dadurch, weil bei entsprechend rationeller Fütterung der prozentische Fettgehalt der gleiche bleibt, auch die Menge des Fettes zu erhöhen. Auch giebt es einzelne Futtermittel, welche, ohne den proz. Fettgehalt zu mindern, einen spezifischen Einflufs auf die Vermehrung der Milchmenge im Vergleich zu anderen Futtermitteln bei gleichem

Nährstoffgehalte ausüben. Hierher gehören u. a. die verschiedenen Arten von Rüben, unter Umständen auch die Schlempe, die Biertreber in frischem und trockenem Zustande, der Hafer u. die Palmkuchen. Ist man in der Lage, diese Futtermittel zu verabreichen, so kann man mit Wahrscheinlichkeit auf eine Vermehrung der Milchmenge u. vielleicht sogar — wie beim Palmkuchen — auf eine Erhöhung des Fettgehaltes rechnen. Im übrigen ist der Milchertrag u. die Fettausbeute abhängig von der Eigenart der Kuh. Die milchreichen, sowie im Beginne der Laktationsperiode stehenden Kühe setzen eine größere Menge von Nährstoffen, namentlich von Protein in Milch um, als Tiere, welche zu den mangelhaften Milchern gehören oder sich im vorgeschrittenen Stadium der Laktation befinden. Es ist also sehr wichtig, die Kühe individuell nach der Menge der Milch, welche sie liefern, zu füttern, nicht aber jedem Tiere die gleiche Ration zu verabfolgen. In einer Nachschrift zu diesem Vortrage wendet sich Vf. gegen verschiedene Erörterungen, welche er richtig zu stellen sucht. Namentlich werden die Einwände, welche DETTWEILER (D. Molkerei-Ztg. 1891. Nr. 14. 197) gegen die Verss. des Vfs. erhoben hat, widerlegt. (MZ. **20**. 285—86. 297—98. 309—10. Leipzig. [16/2.*] Milchw.-Ver. Berlin.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

Reuben Haines, *Über örtliche Vergleichstypen bei der Wasseranalyse mit besonderer Rücksicht auf Philadelphia und Umgebung.* Vf. wendet sich gegen die allgemeine Festlegung von Grenzwerten als Grundlage für die Beurteilung eines Trinkwassers, wie solche von Kommissionen und einzelnen Forschern aufgestellt worden sind. An Stelle der allgemeinen Grenzwerte sollen lokale Vergleichstypen aus der Analyse zahlreicher guter Trinkwässer der betr. Örtlichkeit abgeleitet werden, auf grund deren eine gerechtere Beurteilung im Einzelfalle ermöglicht wird. Als wichtigste Vergleichspunkte hebt Vf. den Gehalt an freiem Ammoniak, an Albuminoidammoniak, Chlor, Nitratstickstoff und an festen Bestandteilen bei 100° hervor. (E. REICHARDT hat schon 1869 in seiner Schrift: „Grundlagen zur Beurteilung des Trinkwassers", auf die vom Vf. berührte Frage hingewiesen und fordert außerdem eine Berücksichtigung der Veränderlichkeit des Wassers in verschiedenen Jahreszeiten, sowie der lokalen geognostischen Beschaffenheit. Die Forderung Vfs., überall örtliche Vergleichstypen aufzustellen, findet sich bei REICHARDT allerdings nicht. D. Ref.) (Proc. of the Chem. Sect. of FRANKLIN-Inst. [17/2.*] Philadelphia; Sep. vom Vf.) HEFELMANN.

Otto Binder, *Apparat zur Analyse von Rauchgasen.* Der Apparat in Figg. 88, 89, 90 ist eine Kombination der BUNTE'schen Bürette mit dem Absorptionsgefäße von ORSAT. — *Ausführung.* Das Rohrende *a* (Fig. 88) wird mit dem Fuchse oder einem gefüllten Aspirator verbunden; im ersten Falle ist an *b* ein Saugballon angeschlossen. Nachdem die Leitung mit Rauchgas gefüllt ist, läßt man die vorher durch *d* mit W. gefüllte Bürette durch *c* ablaufen. In der Druckleitung *k*, welche mit einem möglichst hochstehenden Wasserreservoir verbunden ist, befindet sich bei *h* ein Quetschhahn. Bei *c* wird ein Gummischlauch angesteckt; durch Drosseln desselben mit den Fingern führt man leicht eine genügende Menge Gas in die Bürette über. Nun verbindet man das Innere der Bürette mit dem Trichter und stellt durch Zulassen von W. aus der Druckleitung auf 0 ein. Nach Umstellung des oberen Dreiweghahnes u. Öffnen des Quetschhahnes bei *g* drückt man das Gas in das Absorptionsgefäß u. saugt es nach der Absorption in die Bürette zurück, wobei man durch Drosseln des Schlauches bei *e* die Absorptionsflüssigkeit genau auf die Marke *e* einstellt. — Während das Gas im Absorptionsgefäße verweilt, öffnet man den unteren Dreiweghahn, wodurch etwaige Undichtheit angezeigt wird. Ist nur ein Gas

zu bestimmen, so wird die Analyse durch Öffnen u. Schliefsen der Hähne ausgeführt. Die Anordnung des Absorptionsgefäfses erlaubt, die Röhrchen bei *f* zu entleeren u. den Apparat zu transportieren; der Stopfen bei *i* sichert den Apparat noch mehr

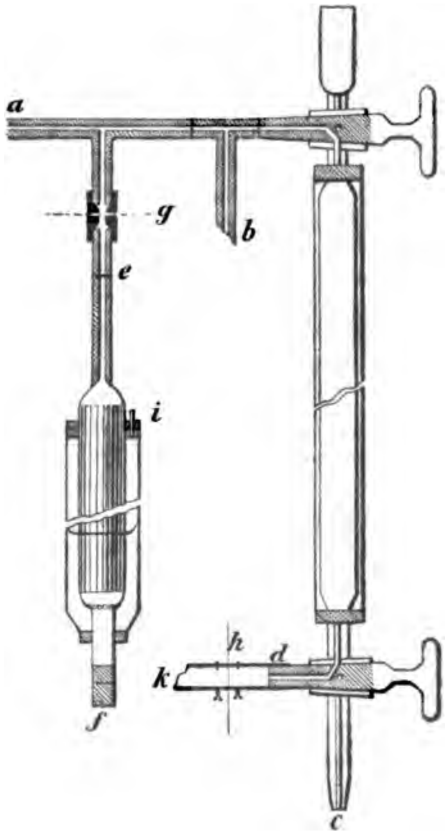


Fig. 88.

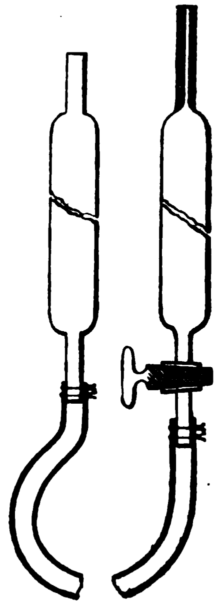


Fig. 89.

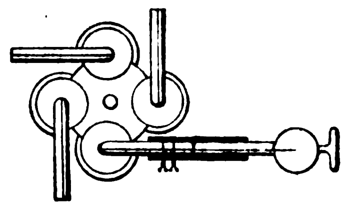


Fig. 90.

gegen Bruch. — Bei Gebrauch mehrerer Absorptionsapparate befestigt man dieselben auf einem drehbaren Stativ, wie Fig. 90 zeigt. Für die Absorption von CO mit Cu_2Cl_2 schlägt Vf. den in Fig. 89 abgebildeten Apparat vor, bei dem das Absorptionsrohr von dem Stativ genommen u. geschüttelt werden kann. — Desaga in Heidelberg u. Fr. Müller in Bonn liefern den App. (ChZ. 15. 617.) Hefelm.

S. Mintz, *Bestimmung der freien Salzsäure im Mageninhalte.* Vf. hebt hervor, dafs die Sjöquist'sche Bestimmungsmethode nicht nur durch Farbstoffreaktionen nachweisbare freie HCl, sondern auch die an Eiweifskörper gebundene HCl angiebt. Schon Sjöquist hatte Beispiele angeführt, in denen der Mageninhalt keine Rk. mit Phloroglucinvanillinlsg. gab u. doch ein positives Resultat mit seiner Methode auftrat. Vf. bestätigt dies durch Kontrollversuche. Somit giebt die Sjöquist'sche Methode keine Bestimmung blofs der freien HCl, wohl aber eignet sie sich zur Bestimmung der stattgefundenen Sekretionsgröfse des Magensaftes. Des Vf.'s Methode zu bestimmen, wieviel überschüssige freie HCl ein Magensaft enthält, oder wieviel

HCl derselbe noch binden kann, ehe freie HCl auftritt, wurde darum auch mit Unrecht von MEYER als ungenau beanstandet, da MEYER dabei zur Kontrolle sich der SJÖQUIST'schen Methode bediente. Vf. fügt so lange 0,1%ige Natronlauge zu, bis die Phloroglucinreaktion schwindet, oder 0,1%ige HCl, bis dieselbe erscheint. Es wurde gegen diese Methode noch eingewendet, es könne die Natronlauge zuerst die an Eiweißkörper gebundene HCl diesen entreißen oder durch freie Milchsäure neutralisiert werden, ehe die noch übrige freie HCl gebunden wird. In dieser Richtung angestellte Kontrollverss. des Vf.'s ergaben, daß sich trotz der Anwesenheit gebundener HCl oder Beimischung von Milchsäure ein ganz unverändertes Maß für die vorhandene freie HCl feststellen ließ. (CPh. **5.** 51. 25/4.) SACHSSE.

Ludwig Reuter, *Einige neue Reaktionen zur Unterscheidung von Naphtalin, α- und β-Naphtol.* Als Reagenzien werden verwandt: 1. Chloralhydrat; 2. Chloralhydrat u. HCl u. 3. Chloralhydrat, HCl u. Zn. Je 0,1 g Naphtalin, α- u. β-Naphtol lösen sich in 2,5 g Chloralhydrat (geschm.) farblos auf; beim Erwärmen der Legg. treten Farbreaktionen auf, die nach 10 Minuten bei Wasserbadtemperatur folgende charakteristische Unterschiede zeigen:

Reagens	0,1 g Naphtalin	0,1 g α-Naphtol	0,1 g β-Naphtol
2,5 g Chloralhydrat	farblos	intensiv rubinrot, durchsichtig, nicht fluoreszierend	rein blau, durchsichtig, nicht fluoreszierend
2,5 g Chloralhydrat + 5 Tropfen HCl	fast farblos (minimal rosa)	intensiv dunkelgrünblau, undurchsichtig	intensiv gelb, durchsichtig
2,5 g Chloralhydrat + 5 Tropfen HCl + Zn	durch violett in bräunlich übergehend	Farbe geht in dunkelblauviolett über; + H_2O violette Flocken. Lsg. in A. rotviolett, violett fluoreszierend.	tief dunkelbraun werdend; + H_2O schmierige Fällung; Lsg. in A. gelb mit blauer Fluoreszenz.

(PZtg. **36.** 291.) HEFELMANN.

Ludwig Reuter, *Eine neue Reakion des Resorcins.* Löst man 0,1 g Resorcin in 50 g KOH-Lsg., erwärmt von dieser farblosen Lsg. einige Kubikzentimeter im Reagensglase im Wasserbade, fügt dann einige Tropfen CCl_3H, CBr_3H oder noch besser ein Kryställchen Chloralhydrat oder Bromalhydrat hinzu, so färbt sich die Fl. bald intensiv rubinrot. — Die Rk. ist noch empfindlich bei Ggw. von 0,0003 g Resorcin. Verd. Farbstofflsgg. werden durch HCl völlig entfärbt. Konz. Lsgg. scheiden auf Zusatz von HCl den Farbstoff aus, der unl. in W., ll. in KOH-Lsg. u. a., l. in Ä., unl. in Chlf. u. Xylol ist. Die Lsg. fluoresziert nicht. — Unter gleichen Bedingungen behandelt, bleibt Naphtalin unverändert, α-Naphtol erzeugt eine dunkelblaue, in beständiges Grün übergehende Färbung, u. β-Naphtol wird vorübergehend rein blau, dann gelblich. (PZtg. **36.** 292.) HEFELMANN.

Silvio Angiolani, *Verhalten des Chloroforms bei der Fäulnis.* Die Frage, ob sich Chlf. in Vergiftungsfällen in faulenden Leichen noch nachweisen lasse, ist verschieden beantwortet worden. Vf. führt Verss. von MIRAT u. AGUASAL (1879) an, aus welchen geschlossen werden muß, daß das Chlf. bald mit Beginn der Fäulnis verschwindet, während andere, z. B. LÜDEKING (**87.** 606) zu dem entgegengesetzten Resultate gelangt sind. Da das Chlf. unter gewissen Umständen durch Ammoniak in Blausäure umgewandelt werden kann, so mußte auch diese Möglichkeit in Betracht gezogen werden. Vf. weist indessen nach, daß sich das Chlf. während der Fäulnis

nicht in Blausäure verwandelt, u. daſs die Fäulnis keinen Einfluſs auf dasselbe hat, wenigstens nicht während der Zeit, die zwischen Anfang und Ende der Verss. des Vfs. lag, die sieben Monate umfaſste. Die Menge des Chlf. vermindert sich bei Fäulnis an freier Luft stärker als in der Erde, was jedenfalls auf der Fortführung des Chlf. durch gasförmige Fäulnisprodukte beruht. Die Methode von VITALI ist zur *Nachweisung des Chloroforms* sehr empfehlenswert. Dieselbe besteht in der Blaufärbung, welche eine Wasserstoffflamme zeigt, nachdem der H durch die Chlf.-haltige Fl. hindurchgestrichen ist, wenn man einen Kupferdraht hineinhält. (Or. **14**. 73 bis 86. März. Bologna. Pharmazeut.-toxikolog. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

Heron, *Zur Malzanalyse mittels des Polarimeters.* Das Verfahren gestattet, den Maischprozeſs bezüglich der Zus. der Würze zu verfolgen u. zu kontrollieren, ebenso ein Malz im Kleinen auf den Charakter der daraus zu erzielenden Würze zu prüfen. Es werden 25 g Malz drei Stunden lang mit 250 ccm W. unter zeitweiligem Schütteln bei Zimmerwärme digeriert. Hierauf wird filtriert; das Filtrat sei klar. Dieser Kaltwasserauszug enthält in 100 ccm die in k. W. l. Kohlehydrate, Albuminoide, Asche etc. von 100 g Malz. — Hierauf werden 50 g desselben Malzes zu 400 ccm W. von 68° gegeben. Die Maischtemperatur beträgt dann 61—63°, steigt aber bald auf 65—66°, bei welcher Höhe die Maische eine Stunde lang gehalten wird. Gleichzeitig werden 100 ccm Kaltwasserauszug ebenfalls eine Stunde bei 66° digeriert. In den letzten fünf Minuten wird die Temperatur der Maische so rasch als möglich auf 70° gesteigert, hierauf wird auf 15,5° abgekühlt, das Vol. auf 515 ccm gebracht u. rasch filtriert. 100 ccm Filtrat enthalten das Extrakt von 10 g Malz. 300 ccm Filtrat werden langsam zum Sd. erhitzt, bei schwachem Sd. 15 Minuten erhalten, dann abgekühlt, auf das ursprüngliche Vol. verd. u. filtriert. — Inzwischen wird der Kaltwasserauszug, der ebenso lange wie die Maische digeriert worden ist, rasch zum Sd. erhitzt, dann fünf Minuten lang gekocht, abgekühlt u. filtriert. Das Filtrat der h. Maische enthält die Prodd. der zers. Stärke, die anderen Kohlehydrate, Albuminoide, Asche etc. Zuletzt wird D., dann das Drehungsvermögen der nicht verd. oder doppelt verd. u. entfärbten Fl. und das Reduktionsvermögen mittels FEHLING'scher Lsg. gewichtsanalytisch sowohl für die auf h. als auch auf k. Wege erhaltenen Würze bestimmt. Die Resultate der Analyse der h. Maische erhalten für die Bestandteile des Kaltwasserauszuges eine Korrektur. Aus den gewonnenen Daten lassen sich die in der h. Maische vorhandenen Mengen Maltose u. Dextrin u. hierdurch die Stärkemenge im Malze berechnen; weiterhin giebt das Verfahren Rechenschaft über das diastatische Vermögen des Malzes u. gestattet, aus der Analyse des Kaltwasserauszuges die Menge Rohrzucker u. anderer Kohlehydrate zu schätzen. — Als Polarimeter dient der LAURENT'sche Halbschattenapparat. Für Maltose nimmt Vf. $[\alpha]_D = 135,4$, für Dextrin $[\alpha]_D = 195$ an. Die reduzierenden Dextrine, Amyloine, sind, wie Vf. u. BROWN gezeigt haben, aus Dextrin von $[\alpha]_D = 195$ u. Maltose zus. Für das Reduktionsvermögen der im Kaltwasserauszuge, nicht von Stärkeumwandlungsprodukten herrührenden Kohlehydrate fand Vf. 75% von dem der Dextrose u. $[\alpha]_D = 75°$. (ZBr. 1890. 575; WBr. **8**. 519—20.) HEFELMANN.

C. J. Lintner, *Malzanalyse nach Heron* (s. vorst. Ref.) Von HERON ist eine neue Methode der Malzanalyse beschrieben worden, welche gegenüber der jetzt allgemein üblichen einen entschiedenen Fortschritt bekundet. Vf. beschreibt dieselbe, wie sie gegenwärtig mit einigen Modifikationen in seinem Laboratorium zur Anwendung kommt. Als neues Hilfsmittel kommt das Polarimeter in Betracht. Vf. bedient sich des LAURENT'schen Halbschattenapparates mit Natriumlicht. Der Anwendung des Polarimeters liegt bekanntlich die Beobachtung zu Grunde, daſs allen nicht reduzierenden Dextrinen die spezifische Drehung $[\alpha]_D = 195°$ zukommt, ferner, daſs die reduzierenden Dextrine (Amyloine) aufzufassen sind als zusammengesetzt

aus Dextrin $[\alpha]_D = 195°$ u. Maltose. Für die Maltose gebraucht Vf. den Wert $[\alpha]_D = 137°$. Demnach dreht 1 g Maltose, in 100 ccm W. gel., im 200 mm-Rohre 2,74°, u. 1 g Dextrin unter denselben Umständen 3,90°. Die Ausführung der Malzanalyse gestaltet sich nun wie folgt:

I. *Bestimmung der Trockensubstanz des Malzes, wie üblich.*

II. *Bereitung des Kaltwasserauszuges.* 25 g Malz werden mit 250 ccm W. drei Stunden lang unter zeitweiligem Umschütteln extrahiert. Von dem klaren Filtrate werden 100 ccm gleichzeitig neben dem Malze gemaischt. Nach vollendetem Maischen wird die Fl. 5 Min. gekocht, darauf abgekühlt u. auf 100 ccm aufgefüllt. Die 100 ccm enthalten nun den wasserlöslichen Extrakt von 10 g Malz. Mit dem klaren Extrakte wird folgendes vorgenommen: a. Bestimmung der D. bei 17,5° u. Ermittelung der Saccharometeranzeige nach BALLING. Diese Bestimmung kann auch unterlassen werden als nicht unbedingt nötig; b. Polarisation der vollkommen klaren Fl. im 200 mm-Rohre; c. Bestimmung des Reduktionsvermögens: 25 ccm des Filtrates mit 50 ccm FEHLING'scher Lsg. 4 Min. gekocht, in bekannter Weise durch ein Asbeströhrchen filtriert etc. u. die Menge des reduzierten Cu ermittelt.

III. *Ermittelung der Extraktausbeute nach der Proportionalitätsmethode.* Dies geschieht durch Maischen von 50 g Malz ganz in der bisherigen Weise (50 g Malz + 200 g W., 1/2 Stde. bei 45°, in 25 Min. auf 70°, 1 Stde bei 70°, Ermittelung der Auflösungszeit etc.), nur wird die fertige Maische rasch aufgekocht, darauf ganz wie bisher abgekühlt, mit W. auf 450 ccm gebracht, filtriert etc. Mit der Würze wird folgendes vorgenommen: a. Bestimmung der D. u. Ermittelung der Extraktausbeute nach BALLING. Die Extraktausbeute aus lufttrocknem Malze ist sofort zu berechnen, da die Kenntnis derselben für die weitere Analyse der Würze erforderlich ist. b. Man berechnet die Würzemenge, welche den Extrakt aus 10 g lufttrocknem Malze enthält, u. verdünnt diese Menge auf 100 ccm. Hiervon wird ermittelt: α. die Drehung im 200 mm-Rohre wie oben. Für die Polarisation ist es unbedingt erforderlich, daſs die Fll. vollkommen klar sind. Ist dieses durch einfache Filtration nicht zu erreichen, so bedient man sich als Klärmittel am besten der spanischen Erde. Zu dem Behufe zerreibt man etwa 50 ccm Würze mit etwas fein gepulverter spanischer Erde in einem Reibschälchen u. filtriert; β. die Maltose, indem man 25 ccm auf 250 ccm verd. und davon 25 ccm zur gewichtsanalytischen Bestimmung verwendet. Die in α u. β erhaltenen Werte werden durch die von II b. u. II c. korrigiert. Vf. giebt für diese Bestimmungen folgende Zahlenbeispiele: II a. 1,50% BALLING; II b. Drehung = 1,08°; II c. 100 ccm = 0,6384 Cu; III a. 8,024% BALLING; III b. α. Drehung = 17,55°; β. 25 ccm = 0,1166 Cu.

Berechnung der bei der Stärkeumwandlung aus 10 g Malz entstandenen Maltose und des Dextrins: Maltose. 0,1166—0,01596 = 0,10064 Cu = 0,0871 Maltose (WEIN, Zuckertabellen). In 100 ccm der unverdünnten Würze, enthaltend den Extrakt von 10 g Malz, sind dann 0,0871 × 40 = 3,485 Maltose. *Dextrin*, von den Stärkeumwandlungsprodd. herrührend, 17,55—1,08 = 16,47°. 3,485 g Maltose drehen 3,485 × 2,74 = 9,55°. Drehung, vom Dextrin herrührend, 16,47—9,55 = 6,92°. Daraus berechnet sich $\frac{6,92}{3,9} = 1,774$ Dextrin.

Die Ermittelung der relativen Mengen der im Kaltwasserauszuge enthaltenen Kohlehydrate, welche nicht von der Stärkeumwandlung herrühren, kann nach HERON auf Grund folgender Annahmen durchgeführt werden. HERON fand das Reduktionsvermögen dieser Körper durchschnittlich zu 75% von dem der Dextrose u. für das spez. Drehungsvermögen derselben $[\alpha]_D = 75°$. Da nach HERON 1 g Dextrose 1,76 g Cu liefert, so ergiebt sich für 1 g der fraglichen Kohlehydrate $\frac{1,76 \times 75}{100} =$

1,32 Cu, u. 1 g derselben dreht im 200 mm-Rohre = 1,50°. Man erhält daher im vorliegenden Beispiele: Reduzierende Zucker in 100 ccm Auszug = $\frac{0,6384}{1,32}$ = 0,4836. Drehungswinkel für dieselben = 0,4836 × 1,5 = 0,7254°. Drehungswinkel für die nicht reduzierenden Zucker 1,08—0,7254 = 0,3546°. Da der nicht reduzierende Zucker zweifellos Rohrzucker ist, so beträgt dessen Menge (1 g Rohrzucker in 100 ccm im 200 mm-Rohre dreht 1,33°) = $\frac{0,3546}{1,33}$ = 0,2663 g. 100 g lufttrocknes Malz enthalten demnach: 4,836 g reduzierende Zucker u. 2,663 g Rohrzucker. Vf. giebt nunmehr eine Zusammenstellung der in obigem Beispiele mitgeteilten Resultate von einem bayrischen Malze (I), nebst je einer Analyse eines norddeutschen (II) u. eines böhmischen Malzes (III):

	I	II	III
Trockensubstanz	94,69% B.	93,73% B.	93,03% B.
Wassergehalt	5,31 „	6,27 „	6,97 „
Extraktausbeute:			
Aus lufttrocknem Malze . . .	70,24% B.	70,24% B.	69,61% B.
Aus trocknem Malze	74,17 „	74,94 „	74,83 „
Auflösungszeit	30 Min.	20 Min.	15 Min.
100 g lufttrocknes Malz liefern:			
Extrakt	70,24% B.	70,24% B.	69,61% B.
Rohrzucker	2,66 „	2,74 „	1,51 „
Reduzierende Zucker	4,83 „	6,70 „	5,77 „
Maltose	34,85 „	37,48 „	39,63 „
Dextrin	17,74 „	13,90 „	12,37 „
Albuminoide, Asche etc. . . .	10,16 „	9,42 „	12,99 „
Verhältn. v. Dextrin zu Maltose	1 : 1,96	1 : 2,79	1 : 3,20

(ZBr. **14.** 113—18. 19/4. München. Gärungschem. Lab. der techn. Hochsch.) SACHSSE.

Léo Vignon, *Bestimmung des Acetons in den denaturierten Alkoholen.* Vf. hat früher (**90.** I. 880) eine diesbezügliche Methode für den Methylalkohol angegeben. Dieselbe ist ohne weiteres nicht auf den Äthylalkohol übertragbar, indes zeigte eine genauere Unters., daſs unter gewissen Vorsichtsmaſsregeln das Aceton durch Überführung in Jodoform in den denaturierten Alkoholen bestimmt werden könne. Läſst man Jod und Natron bei Gegenwart von W. auf Aceton einwirken, so treten zwei Rkk. (a u. b) ein:

a. $(CH_3)_2CO + 6J + 4NaOH = CH_3-COONa + CHJ_3 + 3NaJ + 3H_2O$
b. $6J + 6NaOH = 5NaJ + NaJO_3 + 3H_2O$.

Je nach den Lösungsmitteln waltet die eine oder die andere Rk. vor. In dem günstigsten Falle, unter der Voraussetzung, daſs b unmerkbar wird, braucht 1 Mol. Aceton 6 Atome Jod (1 g braucht 13 g). In der Praxis trifft diese Voraussetzung freilich nicht zu. Die Rkk. a u. b bestehen nebeneinander, u. manchmal überwiegt b in dem Grade, daſs man zur Umwandlung alles Acetons in Jodoform die 24fache theoretische Menge anwenden muſs. Bei Ggw. von Methylalkohol im Überschuſs braucht man in Gemischen von 20 bis 25% Aceton auf 1 g desselben 30 g Jod. Äthylalkohol übt auf den Verlauf der Rk. einen bemerkenswerten Einfluſs aus. Für sich allein giebt er kein Jodoform, gemischt mit Aceton, widerstrebt er der Bildung von Jodoform u. veranlaſst das Vorwalten der Rk. b. 5 ccm einer aus Aceton und W. gemischten Lsg. gaben mit Jod u. Natron eine pro 100 ccm 55,34 g Aceton ent-

sprechende Jodoformmenge, nach Zusatz einer dem Aceton gleichen Menge von A. aber nur 28,54 g. Der Aldehyd begünstigt die Bildung von Jodoform. Dasselbe Aceton, vermischt mit dem gleichen Vol. Aldehyd und dann mit Jod u. Natron behandelt, gab pro 100 ccm 95,93 g Jodoform. Der zu prüfende A. muſs zuerst, wenn notwendig, vom Aldehyd befreit werden, und dann ist es unumgänglich notwendig, zur Bestimmung des Acetons durch Umwandlung in Jodoform einen sehr groſsen Überschuſs von Jod anzuwenden. Man nimmt z. B. 5 ccm dieses A. u. verdünnt ihn mit Wasser auf 250 ccm. Dann läſst man auf 5 ccm des Gemisches (entsprechend 0,1 ccm A.) 10 ccm doppeltnormales Natron und endlich 5 ccm doppeltnormale Jodlösung einwirken. Man macht dann noch einen zweiten Versuch mit 20 ccm Natronlösung und 10 ccm Jodlösung u. betrachtet die Bestimmung erst dann als vollendet, wenn beide Bestimmungen übereinstimmende Resultate geben. (Cr. **112**. 873—75. [20/4.*].) SACHSSE.

A. Grittner, *Nachweis von Harzöl in fetten und Mineralölen.* Die Rkk. von STORCH, MORAWSKY, HOLDE (**90**. I. 887) u. SCHÄDLER werden kritisch besprochen. Harzöle gaben sowohl die MORAWSKY'sche, als auch die beiden von HOLDE angegebenen Rkk.; mit H_2SO_4 vom D. 1,624 trat die Rk. sofort, mit H_2SO_4 vom D. 1,53 erst nach dem Schütteln ein. Lichte Harzöle reagierten charakteristischer nach MORAWSKY, als dunkle. Bei Mischungen von Rüböl u. Harzöl zeigt die MORAWSKY'sche Rk. noch 0,5% von letzterem an, die HOLDE'sche Rk. nur ca. 1%. — Thrane müssen für den Nachweis von Harzöl mit 90%igem Alkohol ausgeschüttelt werden. Das alkoh. Extrakt lichter Thrane mit geringem Harzölgehalt reagiert charakteristischer mit MORAWSKY's Probe, solches dunkler Thrane ist, ebenso wie dunkle Mineralöle, nach HOLDE zu prüfen. Da Harze ebenfalls die MORAWSKY'sche Rk. liefern, so ist das zu untersuchende Öl zu verseifen und im unverseifbaren Teile das Harzöl zu suchen. Bei dunklen Mineralölen zieht Vf. das ursprüngliche HOLDE'sche Reagens, H_2SO_4 vom D. 1,53, dem verbesserten vor, da eine störende Gelbfärbung weniger hervortritt. — Ebenso wie HOLDE (loc. cit.) verwirft Vf. SCHÄDLER's Reagens, sirupöse Phosphorsäure, zum Nachweis von Harzöl in Thran. (ZAng. 1891. 265—66. Budapest. Lab. d. k. ung. Staatsbahnen.) HEFELMANN.

Notizen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M. *Darstellung von Diamidodiphenylmethan und seinen Homologen.* Wird in dem Verfahren des Hauptpatentes das Anilin durch seine Homologen ersetzt, so werden Homologe des Diamidodiphenylmethans erhalten. Zu diesen gelangt man auch durch Ersatz der Anhydroformaldehydverb. des Anilins durch die entsprechenden Verbb. der Toluidine oder Xylidine unter gleichzeitiger Anwendung von o-Toluidin an Stelle des Anilins. Bei der Anwendung der Anhydroformaldehydverbb. des Anilins, p-Toluidins und Xylidins, in Ggw. von o-Toluidin, werden die ersteren Basen regeneriert; sie wirken nur als Formaldehydüberträger an das leicht reagierende o-Toluidin, und es wird, ebenso wie bei der Verwendung der entsprechenden Verb. des o-Toluidins, Diamidoditolylmethan gebildet. (Pbl. **12**. 156. DRP. 55565. 14/1. 90. Zus. zum Pat. 53937. 27/11. 89. — C. **91**. I. 480.)

W. Brinck, Linden vor Hannover. *Darstellung von Mineralschmierölen durch darin aufgelösten Kautschuk.* In paraffinhaltigem Mineralöl von hohem Siedepunkt wird bei gewöhnlicher Temperatur Kautschuk aufgelöst, indem man dasselbe in Form kleiner Stücke 1—2 Tage mit dem Öl in Berührung läſst. Dies wird darauf von dem in einem klebrigen Brei umgewandelten Kautschuk abfiltriert. Das Öl enthält dann 0,6—1% Kautschuk und ist auſserordentlich zähflüssig. (Pbl. **12**. 79. DRP. 55109. 25/10. 89.)

Schluſs der Redaktion: den 2. Juni 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band I. | No. 26. | 24. Juni.

Organische Chemie.

G. Ciamician u. **A. Angeli**, *Über die Oxydationsprodukte gebromter Thiophene und die Konstitution der Tetrolringe.* Die **91.** I. 657 als Oxydationsprod. von α-Tribromthiotolen erhaltene *Dibromacetylakrylsäure* kann zu gewöhnlicher Dibromlävulinsäure durch Na-Amalgam in schwefelsaurer Lsg. reduziert werden. Oxydationsverss. gebromter Thiophene durch CrO_3 haben noch keine näheren Ergebnisse geliefert, das Prod. hat die Formel $C_8Br_4S_2O_3$. Die a. a. O. in Aussicht gestellte quantitative Verfolgung der Oxydation gebromter Thiophene mit HNO_3 läfst keine einfache Deutung zu.

Aus dem gesamten Verhalten aller Tetrolkörper (Derivate des Thiophens, Pyrrols u. Furfurans) ziehen Vff. den demnächst ausführlich zu begründenden Schlufs, dafs diese Verbb. zwar gleichartige Konstitution besitzen, aber verschiedenartige Konfiguration. (B. **24.** 1347—51. 11/5. [27/4.] Bologna.) WAGNER.

R. Nietzki u. **Gustav Hasterlik**, *Über die Einwirkung von Dioxychinon auf o-Diamine.* Dioxychinon bildet mit salzsaurem o-Phenylen- oder o-Toluylendiamin in alkohol. Lsg. Dioxyphenazin, bezw. ein Azin $C_{12}H_{10}N_2O_2 + H_2O$, rote Nadeln aus k. verd. A., F. 265°, Diacetat, $C_{12}H_8N_2O_2(C_2H_3O)_2$, gelbliche Nadeln, F. 160°. Mit 1,2-Naphtylendiamin entsteht das Azin $C_{16}N_2H_{10}O_2$, rotbraune Nadeln, F. gegen 300°, wl. in A. u. Eg., besser in Bzl. u. Anilin.

Aus der analogen Bildung von *Eurhodolen* u. *Eurhodinen* aus Oxychinonen, bez. Chinonimiden u. o-Diaminen zieht KEHRMANN **91.** I. 365 den Schlufs, dafs Eurhodine u. Eurhodole den Chinonimidrest enthalten. Hiergegen spricht aber die Bildung der Eurhodole durch Alkalischmelze der Azinsulfosäuren u. die Diazotierbarkeit der Eurhodine. Endlich steht mit dieser Formel die leichte Verseifbarkeit der oben erwähnten Diacetate nicht im Einklange. (B. **24.** 1337—40. 11/5. [28/4.] Basel. Univ.-Lab.) WAGNER.

C. Cramer, *Über die Monoxime der Bernsteinsäure.* Für die von EBERT (I), bez. PIUTTI (II) aufgefundenen Reihen von Monoximen der Bernsteinsäuren ergaben sich folgende Raumformeln (R = H oder C_2H_5).

I	II
$COOR.C.CH_2.COOH$	$COOR.C.CH_2.COOH$
$HO.N$ (‖ zu C)	$N—OH$ (‖ zu C)

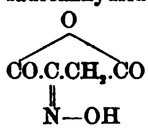
Beide Äthersäuren spalten leicht Carboxyl ab unter Bildung von α-Oximidopropionsäureester, I aber sehr leicht, II nur unter Bedingungen, die vorherige Umwandlung in I wahrscheinlich machen. Die Dicarbonsäure II ist sehr unbeständig u. zerfällt in CO_2, H_2O und Cyanessigsäure, die Säure I ist beständiger und liefert nach wahrscheinlicher Umlagerung in II dieselben Prodd. Dafs nun bei diesen Rkk. stets das dem Oximhydroxyl abgewandte Carboxyl abgespalten wird, also die oben gegebenen Raumformeln richtig sind, folgt aus der Beständigkeit des Oxims der Acetessigsäure (III),

III	IV
$CH_3.CCH_2.COOH$	$COOC_2H_5.C.CH.COOC_2H_5$
$N.OH$ (‖ zu C)	N (V zu C und CH)

Für die Formeln spricht auch die Bildung von PIUTTI's Nitrilobernsteinsäureester (IV),

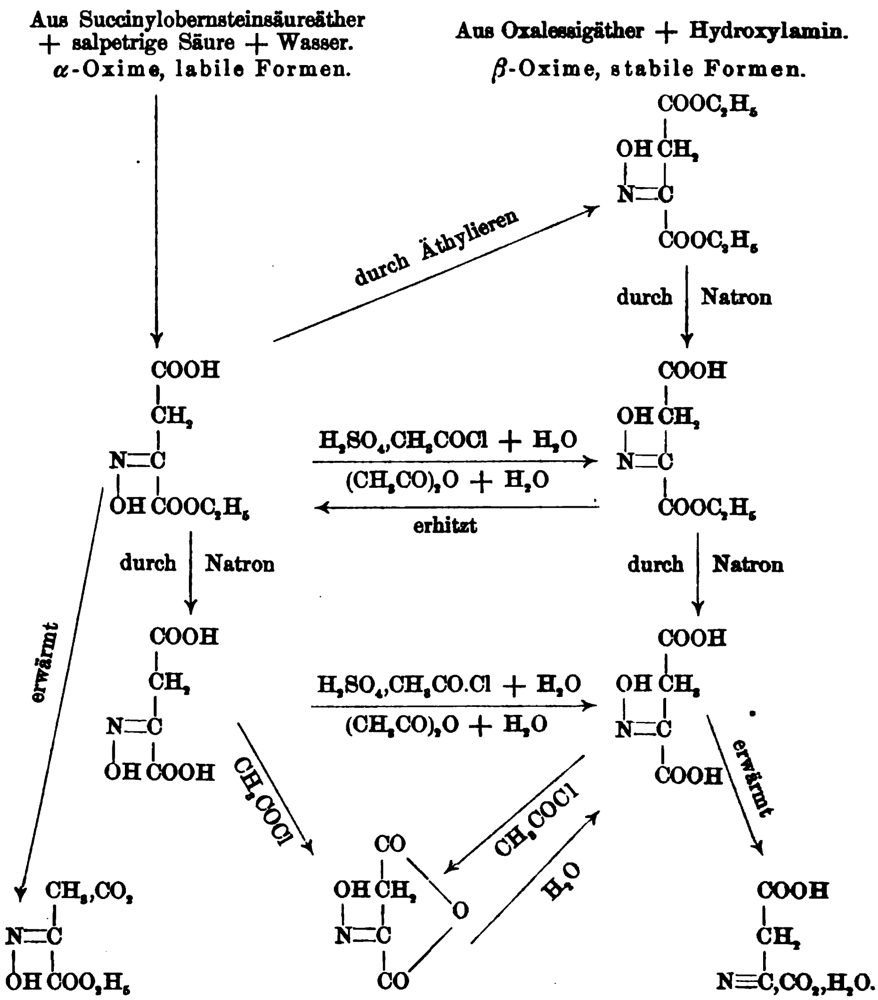
welche Nachbarschaft von Hydroxyl u. Methylengruppe voraussetzt. **Endlich zeigt** PIUTTI's Äthersäure u. daraus erhaltene Dicarbonsäure mit $FeCl_3$ intensiv violette, bezw. blaue Färbung, gerade wie Acetessigsäure- u. Benzoylessigsäureoxim, bezw. die Isoxazolone. Die andere Reihe zeigt wie Oximidopropionsäure eine wenig charakteristische braune, bezw. gelbe Farbe.

Acetylchlorid verwandelt die β-Oximidobernsteinsäure in β-Oximidobernsteinsäureanhydrid:



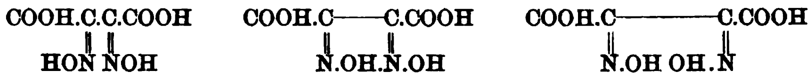
F. 105° u. Zers., deren Acetat, $C_6H_5NO_5$, F. 104—105°, durch Acetanhydrid entsteht, dieselben Produkte liefert die α-Säure, sie wird also zuvor in die β-Säure umgelagert. Die Umlagerungs- u. Zersetzungsverhältnisse der Oximidobernsteinsäuren erkennt man am besten aus der folgenden Tabelle.

Oximidobernsteinsäuren.



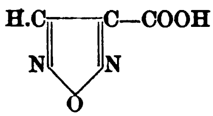
(B. 24. 1198—1214. 11/5. [15/4.] Zürich. HANTZSCH's Lab.) WAGNER.

H. G. Söderbaum, *Über die Dioximidobernsteinsäuren (Dioxime der Dioxyweinsäure).* Vf. prüfte, ob die Dioxime der Bernsteinsäure stereochemische Isomerie zeigen. Wie bei den Benzildioximen konnte man drei isomere erwarten.



α-α α-β β-β

Bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Dioxyweinsäure entsteht stets dieselbe Verb., eine zweite daraus auf verschiedenen Wegen durch Umlagerung, besonders glatt durch rauchende HCl. Acetanhydrid bildet aus dem ersten ein Diacetat und verwandelt das andere in Cyan, CO_2 u. W. Hieraus kann man schliefsen, dafs das zweite Dioxim Hydroxyle u. Carboxyle benachbart enthält, d. h. dafs es die α-α-Verb. ist. Das andere Oxim mufs als β-β-Verb. betrachtet werden, da die α-β-Verb. durch Acetanhydrid wahrscheinlich teilweise zerfallen müfste. Acetylchlorid verwandelt beide Dioxime in anscheinend dasselbe ölige Prod., welches durch W. in Essigsäure u. das sekundäre (α-α-)Dioxim zerfällt. Trotzdem glaubt Vf., dafs in dem Öl das Acetat des α-β-Dioxims vorliegt. Denn andernfalls müfste Acetanhydrid dieselbe Umlagerung bewirken, auch spricht für die Deutung als α-β-Dioximacetat das Verhalten des Acetylchlorids gegen stereoisomere Aldoxime (Hantzsch **91.** I. 405) Hier erhält man stets gleichmolekulare Mengen von α- u. β-Acetat, was hier bei zwei gesonderten Molekülen erfolgt, tritt beim Dioxim in einem Molekül ein. Merkwürdig verhalten sich die Acetate gegen Alkali, beide liefern mit Alkali sowohl als mit Alkalicarbonat dieselbe Säure, $C_3H_2N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Sie wird als Furazan- oder Azoxazolcarbonsäure bezeichnet:



ist aber anscheinend verschieden von der **91.** I. 967 von Wolff beschriebenen. Kommt ihr wirklich die nebenstehende Formel zu, so mufs man annehmen, dafs Alkali zunächst die Dioxime in die β-β-Verb. umlagert. Übrigens geht auch das ursprüngliche Dioxim bisweilen beim Stehen in diese Säure über, was jedenfalls für die Natur des Oxims als β-β-Verb. spricht.

Primäres Dioxyweinsäureoxim (β-β-Dioximidobernsteinsäure, $C_4H_4N_2O_6 + 2H_2O$, wurde nach Müller's Vorschrift (H. I. 706) zwar sehr rein, aber langsam und in geringer Ausbeute erhalten, bessere Resultate wurden erhalten, als 1 Mol. käufliches Natriumdioxytartrat mit etwas mehr als 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat in möglichst wenig verd. k. HCl (D. 1,03—1,04) gel. u. nach 12 Stunden mit Ä. 10—12 mal energisch ausgeschüttelt wurde. Die äther. Lsg. wird mit Na_2SO_4 getrocknet, der Ä. zu $^3/_4$ abdestilliert u. nach raschem Abkühlen über H_2SO_4 völlig verdampft. Bei beginnender Krystallisation wird mit 3 Tln. Chlf. gefällt, die stets als Nebenprod. auftretende Furazoncarbonsäure bleibt in Lsg. Ausbeute 30% vom berechneten. Zur Reinigung wird nochmals aus Ä. durch Chlf. gefällt. Prismen, sll. in W. u. A., Ä., unl. in Bzl., PÄe., Chlf., F. wasserfrei 145° unter Zers., $C_4H_2N_2O_6Ca + 4H_2O$, mkr. sechsseitige Tafeln, Diacetat, $C_4H_2N_2O_6(COCH_3)_2$, platte Nadeln oder rhomb. Tafeln, F. etwa 150° unter Zers., ll. in W., A., Ä., unl. in Bzl. *Sekundäres Dioxyweinsäuredioxim* (α-α-Dioximidobernsteinsäure), aus der β-β-Verb. durch L. in rauch. HCl, F. 145—150° unter Zers., in Bezug auf Löslichkeit etc. der isomeren Verb. sehr ähnlich, $C_4H_2N_2O_6Ag_2 + H_2O$, feinkörniger Nd.; $C_4H_2N_2O_6Ca + 3H_2O$, mkr. Prismen. *Furazoncarbonsäure* (*Azoxazolcarbonsäure*), Nadeln, sll. in W., A., Ä., zll. in Chlf., unl. in Bzl. u. PAe., F. 101—102° unter Zers., $C_3HN_2O_3Ag$, krystallin. Nd.; $C_3N_2O_3Ag_2$, gelber mikr. krystallin. Nd.; die Säure bildet kein Acetylderivat. (B. **24.** 1215—35. 11/5. [15/4.])

Wagner.

Wilhelm Wislicenus u. **Wilhelm Sattler,** *Über die Vereinigung von Oxalester mit Aniliden.* Aus Oxalester u. Essigester entsteht bekanntlich durch Einw. von $NaOC_2H_5$ der Oxalessigester (**88.** 1113), sein Anilid wird analog aus Oxalester u. Acetanilid erhalten.

$$\begin{matrix}COOC_2H_5\\|\\COOC_2H_5\end{matrix} + CH_3.CO.NH.C_6H_5 + NaOC_2H_5 =$$

$$2C_2H_5OH + \begin{matrix}CO.COOC_2H_5\\|\\CHNaCO.NH.C_6H_5\end{matrix}$$

Die Ausbeute an dieser Verb. ist aber gering, das Hauptprod. hat die Zus. $C_{10}H_6NO_3Na$, enthält also noch 1 Mol. A. weniger und ist vielleicht die Na-Verb. des Oxalessigsäureanils. Die aus ihr durch Säuren abgeschiedene Verb. $\begin{matrix}CO.CO\\|\\CHNa.CO\end{matrix}{>}N.C_6H_5$ ist sehr unbeständig und geht rasch in Kondensationsprodd., unter welchen, Anilidomaleïnsäureanil (**88.** 148 Reissert), $\begin{matrix}C_6H_5.NH.C.CO\\\|\\CH.CO\end{matrix}{>}N.C_6H_5$, über. Die Hauptmenge der Kondensationsprodd. besteht aber aus einer als Xanthooxalanil bezeichneten Verb. Analog verhält sich Acet-p-toluidid gegen Oxalester, man erhält wenig Äthoxalacet-p-toluidid u. hauptsächlich Xanthooxaltoluidil. Anders aber verhält sich Äthylacetanilid, $CH_3.CO.N(C_2H_5)C_6H_5$, oder Propionanilid, $CH_3.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. Hier entstehen die Xanthoverbb. nicht, sondern Äthoxaläthylacetanilid, $COOC_2H_5.CO.CH_2.CO.N(C_2H_5)C_6H_5$, und aus Propionanilid statt des Äthoxalpropionanilids die alkoholärmere Verb. $C_{11}H_9NO_3$, welche Vff. für Methyloxalessigsäureanil, $\begin{matrix}CO.CO\\|\\CH_3.CH.CO\end{matrix}{>}N.C_6H_5$, halten. Mit Acetamid wurde noch kein reines Prod. erhalten, ein Vers., aus Oxanilsäureester, $NaOC_2H_5$ u. Essigester das andere Anilid des Oxalessigesters nach:

$$\begin{matrix}CO.NH.C_6H_5\\|\\COOC_2H_5\end{matrix} + CH_3.COOC_2H_5 + NaOC_2H_5 = \begin{matrix}CO.CO.NH.C_6H_5\\|\\CHNa.COOC_2H_5\end{matrix} + 2C_2H_5OH,$$

darzustellen, blieb erfolglos.

Natriumäthoxalacetanilid, $C_{12}H_{12}NO_4Na$, Täfelchen aus h. A., l. in k. W., *Äthoxalacetanilid*, $C_{12}H_{13}NO_4$, Nädelchen aus Lg., F. 87—88°, sll. in Ä., A., Bzl. u. Alkali, weniger in Lg., nl. in W.; *Xanthoxalanil*, noch nicht rein erhalten, mkr. rhomb. Blättchen, l. in konz. H_2SO_4 mit rotgelber Farbe; *Äthoxalacet-p-toluidid*, $C_{13}H_{15}O_4N$, Blättchen aus Bzl., F. 134—135°, nl. in W., ll. in A. u. Ä.; *Xanthoxaltoluidil*, mkr. Blättchen, F. 259°; *Äthoxaläthylacetanilid*, $C_{14}H_{17}NO_4$, Prismen aus sd. Ä., F. 67—69°, nl. in W., sonst l., $(C_{14}H_{16}NO_4)_2Cu$, hellgrüne Nädelchen, F. 137—139°; *Oxalpropionsäureanil (Methyloxalessigsäureanil)*, $C_{11}H_9NO_3$, F. 191—192°, ll. in Bzl., Chlf., A. u. Ä., wl. in W., CS_2, Lg. (B. **24.** 1245—56. 11/5. [23/4.] Würzburg. Univ.-Lab.) Wagner.

C. Schotten, *Über Isatinblau, ein aus der Verbindung von Isatin und Piperidin entstehender Farbstoff.* Die Einw. des NH_3 auf Isatin ist bekanntlich sehr verschieden (H. II. 1035), primäre Basen wirken nach:

$$C_8H_5NO_2 + RNH_2 = C_8H_5(R)N_2O + H_2O,$$

sekundäre, wie Äthylanilin, nach:

$$C_8H_5NO_2 + 2RR'NH = C_8H_5NO(NRR')_2 + H_2O.$$

Im Sinne der letzten Gleichung reagiert auch Piperidin, es entsteht *Dipiperidylisatin*, $C_{18}H_{25}N_3O$, Prismen aus A., wl. in A. u. Ä., ll. in Bzl. u. Chlf., warmes Alkali oder Mineralsäuren spalten in die Komponenten. Erhitzt man die Verb. langsam über

100°, so wird Piperidin abgegeben, und es entsteht ein brauner Körper, bei raschem Erhitzen ein blauer Körper. Dieser bildet sich glatt durch Säureanhydride, er wird *Isatinblau* genannt. Die Analysen stimmen am besten auf $C_{26}H_{30}N_5O_4$, vielleicht ist die Substanz identisch mit dem Farbstoff aus Pyrrol u. Isatin, die Verb. ist l. in Eg., wl. in A. u. Ä., nl. in Bzl. u. Chlf. (und ist gegen Säuren wenig beständig. (B. **24.** 1366—73. 11/5. [27/4.] Berlin. physiol. Inst.) WAGNER.

A. Pinner u. R. Wolffenstein, *Über Nikotin.* II, vergl. **91.** I. 363 WILL hat (H. III. 1009) aus Nikotin u. C_6H_5.COCl eine Verb. $C_{10}H_{14}N_2.(C_6H_5COCl)_2$ erhalten, Vff. gelang es, unter denselben Bedingungen nur das basisch salzsaure Nikotin $C_{10}H_{14}N_2$.HCl zu erhalten, dessen Entstehung durch nicht auszuschließende Feuchtigkeit verursacht wird. Erwärmt man die Komponenten, so bildet sich ein Sirup, $C_{10}H_{14}N_2.C_6H_5COCl$, welcher durch verd. NaOH nicht zers. wird u. mit Säuren Salze liefert, z. B. $(C_{10}H_{14}N_2.C_6H_5.COCl)C_6H_2(NO_2)_3OH$, F. 139°. (B. **24.** 1373—77. 11/5. [30/4.].) WAGNER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Carl Amthor, *Über den Saccharomyces apiculatus.* Die Anwendung von Saccharomyces apiculatus, welcher Maltose nicht, wohl aber Dextrose angreift, zur Bestimmung der letzteren in der Würze ist nicht von BAU (**90.** II. 361 u. 863) zuerst vorgeschlagen worden, sondern schon früher (**88.** 1120) von dem Vf. Für die praktische Verwendung im Brauereibetriebe eignet sich die Bestimmung der Dextrose durch Vergärung mit S. apiculatus allerdings deshalb nicht, weil dieselbe zu langsam verläuft und erst nach zwei Jahren beendet ist. Es bilden sich dabei bedeutende Mengen, namentlich flüchtiger Säure. Der durch die Vergärung nachgewiesene Gehalt der Bierwürze an Nichtmaltosezucker ist etwa $^1/_3$ des Gesamtzuckers, also viel größer, als man gewöhnlich annimmt. In verhältnismäßig kurzer Zeit — 16 Tage — bilden sich bei der Vergärung 0,79 Vol.-% A., während fast $1^1/_2$ Jahre nötig waren, um nicht ganz das Doppelte dieses Alkoholgehaltes zu erzeugen; es müssen also neben der rasch vergärenden Dextrose noch andere Zucker vorhanden sein, welche nur ganz langsam vergoren werden. Die Berechnung des durch S. apiculatus und darauf durch S. cerevisiae aus der Würze erhaltenen A. auf Dextrose und Maltose ergab 9,3% Zucker, an „Rohmaltose", die aber auch nach der Entgeistung nicht durch S. cerevisiae vergoren wurde, also keine Maltose war, wurden 1,406% im vollständig vergorenen Biere gefunden. Nach Abzug dieser reduzierenden Substanz von dem in der ursprünglichen Würze durch die Reduktion nachgewiesenen 10,146% als Maltose berechneten Zucker bleiben 8,74%. Da sich aus dem erhaltenen A. ein größerer Gehalt an Maltose und Dextrose berechnet, so ist es sicher, daß die Bierwürze noch mehrere andere Zucker enthält, welche vergären, zusammen aber ein geringeres Reduktionsvermögen besitzen als die Maltose. Da die Reduktionskraft von Dextrose u. Lävulose größer als die der Maltose ist, so sind wohl vergärbare Stoffe vorhanden, deren Reduktionskraft wie beim Rohrzucker = 0 oder wie beim Dextrin sehr gering ist. (ChZ. **15.** 670—71.) BODLÄNDER.

Ernst Kramer, *Naßfäule der Kartoffeln.* Nach den Unterss. verschiedener Forscher steht zwar fest, daß die Naßfäule nicht mit der durch Peronospora infestans hervorgerufenen Krankheit, der Kraut- od. Zellenfäule in Verb. zu bringen ist, vielmehr ihren nächsten Grund in der Entwickelung bestimmter Bakterien hat, doch war bislang nichts sicheres bekannt, sowohl über den eigentlichen Erreger der Krankheit, als auch über die von ihm veranlaßten Erscheinungen und die Bedingungen seines Auftretens und seiner Verbreitung. Vf. verschaffte sich von denjenigen Bakterien, welche er im Inneren naßfauler Kartoffeln fand, Reinkulturen. Sodann brachte er

vollkommen gesunde und sterilisierte Kartoffeln in mit diese Bakterien versetzte Nährstofflsgg. und beobachtete, daſs dieselben nach einiger Zeit in den Zustand der Naſsfäule übergingen. Die Pforte für den Eintritt der Bakterien in die Kartoffelknollen sind solche Stellen, an denen sich mechanische Verletzungen der Schale, z. B. durch Insektenstiche, befinden, bei gesunden Kartoffeln mit unverletzter Korkhülle, wie auch SORAUER annimmt, die Lenticellen. Der Krankheitserreger vermag zwar Buttersäuregärung hervorzurufen, doch ist er deswegen durchaus nicht mit Clostridium butyricum identisch, der von anderen Forschern als Erreger der Naſsfäule angesehen wird. Von diesem unterscheidet er sich namentlich in biologischer Beziehung. Während jener nämlich nur unter Luftabschluſs sich zu entwickeln vermag, ist ihm der Luftzutritt Lebensbedingung. In dem ersten Stadium der Zers. tritt Buttersäure auf, später aber wird Ammoniak neben anderen Verbb., besonders Aminbasen gebildet, auf welchen teilweise der üble Geruch der naſsfaulen Kartoffeln beruht. Nachgewiesen wurde Methyl- und Trimethylamin. Später stellen sich auch noch andere Bakterien (B. fluorescens), sowie Sproſs- u. Schimmelpilze ein, so daſs man in naſsfaulen Kartoffeln überhaupt einen groſsen Teil aller im Boden befindlichen Mikroorganismen nachweisen kann. (Österr. landw. Centralblatt **1**. 11—26; Bied. **24**. 269—71. April.) SACHSSE.

A. Wassermann und **B. Proskauer**, *Über die von den Diphtheriebacillen erzeugten Toxalbumine.* Vff. haben die Unterss. von BRIEGER u. FRÄNKEL über das Diphtherietoxalbumin einer Nachprüfung unterzogen (**90**. I. 807) und haben alsdann die Darst. der giftigen Verb. modifiziert. Eine gröſsere Menge keimfreien Filtrates einer Diphtheriekultur wurde im Vakuum zwischen 27—30° auf $^1/_{10}$ ihres Vol. eingedampft, der Rückstand dreimal 24 Std. gegen dest. Wasser dialysiert, um sofort Peptone u. Globuline abzutrennen, und dann die im Dialysator verbliebene Fl. klar. filtriert. Zu diesem Filtrate setzten sie das zehnfache Vol. 60—70%igen Alkohols hinzu, welcher vorher mit einigen Tropfen Essigsäure schwach sauer gemacht war. Der hierbei gebildete Nd. wurde nach 24std. Absetzenlassen filtriert und das Filtrat in absolutesten A. einträufeln gelassen, wodurch von neuem ein Nd. entstand. Beide Ndd. wurden mit wenig W. gel. und getrennt in folgender Weise weiterbehandelt. Die Lsgg. wurden mit gesättigter Ammoniumsulfatlsg. versetzt, der Nd. (welcher Albumosen enthielt) abfiltriert, gel. und der Dialyse im Wasserstrome unterworfen, bis das Dialysat weder H_2SO_4, noch NH_3 enthielt, worauf die so gereinigte Lösung wieder in A. eingetragen wurde. Dieses Verfahren des Lösens und Fällens mit A. wurde so oft wiederholt, bis die Lsg. völlig wasserklar blieb. Der Nd. wurde, sobald letzteres eingetreten war, im Vakuum bei 37° getrocknet. Die auf diese Weise erhaltenen Ndd. zeigten eiweiſsähnliche Eigenschaften. Der durch verd. A. ausfällbare Körper besaſs giftige Eigenschaften, während der durch absol. A. gefällte, gelb bis braun gefärbte, amorphe Körper ungiftig war. Es gelang auch, aus den Organen u. dem Blute der an Diphtheriekulturen gestorbenen Tiere einen dem giftigen Körper ähnlichen nur in sehr geringer Menge zu isolieren. Die Giftwirkung der isolierten Körper war aber keine konstante, wahrscheinlich liegt dies in der überaus groſsen Zersetzlichkeit des Toxalbumins, welche selbst bei der schonendsten Behandlung nicht zu vermeiden ist. So z. B. büſsten die Lsgg. schon beim Einengen im Vakuumapparate an Giftigkeit ein, wobei die vorher schwach alkal. reagierende Fl. schwach sauer wurde.

Man kann — obwohl die isolierten Substanzen alle für Eiweiſskörper charakteristischen Rkk. gaben — doch noch nicht mit Sicherheit behaupten, daſs das von den Diphtheriebacillen produzierte Gift ein Eiweiſskörper im chem. Sinne sei. Denn die bisher dargest. sog. Toxalbumine können noch nicht als chemisch reine Körper angesehen werden. Dieselben verhalten sich nach Art der Albumosen, d. h. sie sind durch $(NH_4)_2SO_4$ fällbar, sind ferner fällbar durch gelbes Blutlaugensalz und Essig-

säure, dialysieren schwer, gleichen hingegen in anderer Beziehung wieder den Peptonen. Nun sind in der Nährbouillon stets derartige Albumosen enthalten, die bei den oben beschriebenen Verfahren mitgefällt werden. Da nun das Diphtheriegift die Eigenschaft besitzt, durch einzelne in seinen Lsgg. erzeugte Ndd. mit niedergerissen zu werden, so ist es immerhin vielleicht u. a. möglich, dafs in den bisher dargest. Toxalbuminen die Eiweifsrkk. von den in der Nährbouillon enthaltenen Albuminosen, die Giftigkeit aber von dem mit niedergeschlagenen und nicht chemisch gebundenen mechanisch beigemengten Gifte herrührt. Dieses Verhalten würde auch die Inkonstanz der Giftigkeit der als Toxalbumine bezeichneten Stoffe erklären, welche neben der leichten Zersetzlichkeit derselben jene bewirkt. (DMW. 1891. Nr. 17. Sep.-Abd. von den Vff.) PROSKAUER.

Ch. Ménier, *Veränderungen einer Jodoformgaze durch einen Pilz aus der Gattung Cladosporium.* Vf. beobachtete an Jodoformgaze, welche in einer geschlossenen Flasche aufbewahrt wurde, schwarze Flecke; bei der mkr. Unters. erwiesen sich dieselben als ein den Mucedonen angehöriger Pilz, welchen BOUDIER als mit Cladosporium herbarum identisch ansah. Das Vorkommen eines Pilzes in seiner Atmosphäre mit Jodoform erscheint auch vom medizinischen Standpunkte aus bemerkenswert. Die fragliche Jodoformgaze enthielt fast 5 g Jodoform pro m. Ihre Imprägnierung geschah mittels einer alkoh.-äth. Lsg. dieser Verb., nachdem sie vorher mit einer Mischung von 10 g Glycerin u. 20 g W. pro m. getränkt worden war. Es zeigt sich nach Vf. also wieder, ein wie unzuverlässiges Antiseptikum das Jodoform ist. (JPCh. [5.] **23.** 442—44. 1/5.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. und **P. Buisine,** *Reinigung der industriellen Wässer und der Abwässer.* Das Eisenoxydsulfat ist zu diesem Zweck aus Mangel einer billigen Darstellungsweise noch nicht angewandt worden. Vff. stellen dasselbe aus gerösteten Pyriten dar, die man als Rückstände aus chemischen Fabriken sehr leicht haben kann. Man mischt den Pyrit mit so viel Schwefelsäure von 66° B., dafs ein dicker Brei entsteht, erhält die Masse unter Umrühren einige Stunden auf 100—150° und behandelt zuletzt die trockene und pulverförmige M. mit der entsprechenden Menge W. Vff. haben die Wirkung dieses Eisensulfats mit anderen zu gleichen Zwecken empfohlenen Mitteln verglichen u. haben dazu benutzt das W. der Deule, eines kleinen Flusses, der die Abwässer von Lille, von Stärkefabriken u. von Wollwäschereien erhält, und das W. des Espierre, eines Baches, der die Abwässer des von den Städten Roubaix u. Tourcoing empfängt, eines Industriezentrums, wo sich Färbereien und zahlreiche Wollwäschereien befinden. Namentlich für die letzteren Wässer des Espierre wurden zu Gunsten des Eisensulfats folgende Vorteile festgestellt: Dieses Salz reinigt besser als die sonst angewandte Kalkmilch, u. auch der Preis für die zur vollständigen Fällung nötigen Eisensulfatmengen ist nicht höher als für den Kalk. Das mit Eisensulfat gereinigte W. ist vollständig klar, farblos, geruchlos, neutral oder schwach sauer, während das W. nach Anwendung von Kalk gefärbt bleibt, einen unangenehmen Geruch behält u. vermöge seines Gehaltes an organischen Substanzen rasch der Fäulnis anheimfällt. Der durch Eisenoxydsulfat gebildete Nd. setzt sich rasch ab u. geht nicht, wie der Kalkniederschlag, rasch in Fäulnis über. Nach dem Trocknen läfst sich demselben durch Schwefelkohlenstoff das Fett entziehen. (Cr. **112.** 875—77. [20/4.*].) SACHSSE.

William Thomson, *Notizen über Analysen von Abwässern u. über die Methoden zur Bestimmung des Wertes konkurrierender Methoden zur Reinigung von Abwässern.* In Salford waren von einer Kommission von Technikern u. Chemikern Untersuchungen

über die Wirksamkeit von vier Methoden vorgenommen worden, die zur Reinigung von Abwässern vorgeschlagen sind, nämlich der „internationalen", der „elektrischen" und der Methoden von SPENCE und von BARRY. Den von der Kommission abgestatteten Bericht hält der Vf. für wertlos, weil die Unterss. nicht unter den geeigneten Bedingungen ausgeführt, u. weil die Analysen nicht richtig gedeutet wurden. Die Abwässer hätten in einem mit Rührwerk versehenen Sammelbassin vereinigt u. dann gleichzeitig und gleichmäfsig den einzelnen Versuchsanlagen zugeführt werden müssen, während in Salford eine Versuchsanlage nach der anderen in Thätigkeit gesetzt wurde. Mit den von den einzelnen Reinigungsverfahren gelieferten Wässern hätten die ursprünglichen Abwässer nicht im rohen Zustande verglichen werden müssen, sondern nachdem ihnen eine bestimmte Zeit zum Absetzen gelassen wurde u. sie durch Sand filtriert wurden. Es hätte sich dann wahrscheinlich ein sehr geringer Unterschied zwischen so behandelten und dem von den einzelnen Versuchsanlagen gelieferten W. ergeben. Der Glühverlust des Trockenrückstandes der Abwässer wurde als „organische Substanz" aufgefafst, während er zum Teil aufser aus organischer Substanz aus Hydratw., Ammoniumsalzen, Chlor aus $MgCl_2$ u. verflüchtigtem NaCl besteht. Der „elektrische" Prozefs ist für der beste erklärt worden, obwohl die Zahlen für freies und Albuminoid-NH_3, sowie für verbrauchten Sauerstoff beweisen, dafs der „internationale" Prozefs eine gröfsere Reinigung bewirkt. Der Vf. giebt ferner an, in welcher Weise die Analysen hätten durchgeführt werden müssen, um vergleichbare Zahlen zu liefern. (JSI. **10.** 330—32; Manchester Section. [3/4.*].)
BODLÄNDER.

H. Schreib, *Zur Abwässerreinigungsfrage.* Der Vf. wendet sich gegen die Ausführungen von KÖNIG (**90.** I. 933) über diesen Gegenstand, namentlich dagegen, dafs durch Behandlung der Abwässer mit Kalk die Menge der gelösten organischen Stoffe vermehrt werde. Dies ist durch keine sichere Angabe in der Litteratur bewiesen u. des Vfs. Versuche ergaben immer eine Verminderung der gelösten organischen Stoffe. Die Lüftung des W. ist noch nicht genügend praktisch erprobt, um das günstige Urteil KÖNIG's zu rechtfertigen; insbesondere wird die von KÖNIG empfohlene Drahtnetzeinrichtung bei Ausführung im Grofsen zu viele Mühe und Kosten verursachen. Auch könne das reichliche Wachstum von BEGGIATOA im durchlüfteten Abwasser in keinem Falle als Vorteil angesehen werden. (ChZ. **15.** 669—70.) BODLÄNDER.

John Morrison, *Die schädlichen Dämpfe der Düngerfabriken.* Die Dämpfe, die bei Behandlung von Phosphaten mit H_2SO_4 entweichen, bestehen hauptsächlich aus Flufssäure, Siliciumtetrafluorid, Schwefelsäure und bei Verarbeitung von tierischen Stoffen aus öligen Dämpfen. Die Flufssäure geht in Berührung mit kieselsäurehaltigen Stoffen in Siliciumtetrafluorid und dieses mit Wasserdampf in Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure über. Bei dem grofsen Gehalt der Mineralphosphate an Fluorcalcium ist die Verunreinigung, die die Luft durch diese Dämpfe erleidet, in manchen Gegenden eine sehr beträchtliche. Die vom Vf. vorgeschlagene Reinigungsmethode ist zunächst eine mechanische, indem die Dämpfe durch Kanäle mit zahlreichen Einengungen u. Erweiterungen geleitet werden, wobei sich die Hauptmenge der festen Stoffe absetzt. Darauf erfolgt ein Waschen der Gase in Türmen, die mit Holzspänen gefüllt sind. Dabei mufs eine Verdünnung der Gase durch mitgerissene Luft vermieden werden, weil die schädlichen Gase sich um so unvollkommener entfernen lassen, je verdünnter sie sind. Das Leiten der Gase durch das Kesselfeuer, bevor sie in den Kamin gehen, hält der Vf. für kostspielig u. unnütz, da dabei die organischen Substanzen nicht, wie man wohl annahm, verbrannt werden. (JSI. **10.** 338—40. Newcastle Section. [9/4.*].) BODLÄNDER.

L. Adametz, *Über die Ursachen und die Erreger der abnormalen Reifungsvorgänge beim Käse.* I. Durch mangelhafte chemische Beschaffenheit der Milch ver-

ursachte abnormale Reifungsvorgänge. Hierher gehört die Beobachtung, daſs eine an Calciumphosphat sehr arme Milch Käse liefere, welche während ihres Reifens Blähungserscheinungen zeigten. Neben dem Mineralstoffmangel muſs aber auch noch Gärungserreger an der Gasentwickelung die Schuld tragen. Diese werden von dem Heu sumpfiger Wiesen in die betreffende Milch gelangen können. Dasselbe wird der Fall sein bei Milch von Tieren, welchen sog. Sauerfutter verabreicht worden war. — II. Durch Auftreten gewisser Färbungen charakterisierte abnormale Käsereifungsvorgänge. Die Rotfärbung der Käse kann bewirkt werden durch Bakterien, durch hefeartige Zellen (Torulaarten) oder durch Schimmelpilze. Vf. hatte isoliert zwei Mikrokokken, welche er Käsemikrok. Nr. 1 u. Nr. 2 nennt. Beide entwickeln sich in sterilisierter Milch nur langsam; Nr. 1 verändert hierbei die Eiweiſskörper, welche er l. u. peptonisiert. Er vermag, ohne eine eigentliche Fällung des Caseïns zu veranlassen, bei genügend langer Zeit, wahrscheinlich durch Abscheidung spezifischer Fermente, ganz allmählich das in der normalen Milch im Quellungszustande befindliche Caseïn in lösliche Eiweiſsstoffe umzuwandeln, von denen die am stärksten veränderten Glieder in die Gruppe der Peptone gehören. — Den Bacillus prodigiosus hat Vf. noch nicht auf Käse beobachtet; sollte er aber ebenfalls die Rotfärbung veranlassen können, so wird derselbe bei seinem ausgesprochenen Sauerstoffbedürfnis nur auf der Rinde gedeihen können. — Zu den Hefearten (Torulaarten) gehört der von DEMME (**91.** I. 883) beschriebene Saccharomyces ruber, welcher nicht mit der Rosahefe (Sacchar. rosaceus) u. der Kleisterhefe (Sacchar. glutinis) identisch ist. — Zu den Schimmelpilzen dieser Gruppe gehört der rote Käseschimmel, über welchen Vf. noch berichten wird, der aber sehr verbreitet ist. Seine Sporen wurden auch in der Luft einer Mälzerei und Brauerei gefunden. Schlieſslich ist es Oidium aurantiacum, welches beim Fromage de Brie nicht unerwünscht ist und Rotfärbung von Weichkäsen verursacht. — Die Blaufärbung der Käse wird häufig durch die zufällige Ggw. von Eisen- u. Kupferverbb. in der Käsemasse bedingt. SCHMÖGER vermochte durch Zusatz von Fe_2Cl_6 zu normaler Milch eine Bläuung der aus derselben hergestellten Käse hervorzurufen. Über Cu-Verbb. vgl. BESANA u. MARIANI (**90.** I. 721). Bei blauem Eydamer Käse hat DE VRIES (**89.** I. 52) einen Mikroorganismus nachgewiesen. Wahrscheinlich gehören die DE VRIES'schen Mikroorganismen zu den anaëroben Spaltpilzen, und handelt es sich hier nicht, wie von verschiedenen Seiten ausgesprochen wurde, um den Bac. cyanogenus. Der letztere bringt, wie Vf. an Versuchen gesehen hat, keine Spur von Bläuung hervor. (MZ. **20.** 237—39. 249—51. März. Wien.) PROSKAUER.

Hittcher, *Mitteilungen aus der Versuchsmolkerei für Ost- u. Westpreuſsen zu Kleinhof-Tapiau über den Alpha-Separator* (vgl. S. 716.) Die mit dem Alpha-Separator II zentrifugierte Milch wies beim 1. Vers. 30,2° C. Wärme auf, und es wurden durchschnittlich pro Stunde 1544 l Milch mit einem mittleren Fettgehalte von 3,03% entrahmt. Der Fettgehalt der Magermilch schwankte bei 6 Versuchen zwischen 0,213—0,175, Mittel 0,198%, was einem Entrahmungsgrad von 94,6 (zwischen 94 bis 95,6%) entspricht. 5 Verss. mit Milch von 20,2° u. einer stündlichen Leistung von 1550 l Milch mit 2,995—3,27% (Mittel 3,148%) Fett lieferten eine Magermilch mit 0,28—0,30% (Mittel 0,29%) Fettgehalt. Aufrahmungsgrad im Mittel 92,2%. Bei 10° Milchtemperatur u. 1495 l. Milchmenge, die zur Entrahmung gelangte, schwankte der Fettgehalt der Magermilch zwischen 0,54—0,615% (Mittel 0,579%), Entrahmungsgrad 84%. Daher ist 30° als Temperaturoptimum anzusehen; aber selbst bei 20° ist der Erfolg ein befriedigender. (MZ. **20.** 333—35. April.) PROSKAUER.

R. J. Petri u. Albert Maassen, *Über die Herstellung von Dauermilch, unter Anlehnung an Versuche mit einem bestimmten neueren Verfahren.* Nach einer historischen Aufzählung über die Verfahren zur Herstellung einer Dauermilch, resp. die Sterilisierung der Handelsmilch, beschreiben die Vff. genauer die Methode von NEUHAUSS, GRONWALD u. OEHLMANN, welche bei geöffneten Flaschen zunächst „vorsterilisieren", d. h. auf 80° erhitzen u. dann erst, nachdem die Milch wieder abgekühlt ist, mit Dampf von 102° C. sterilisieren. Der Apparat besitzt einen Mechanismus, welcher das Schliefsen der mit Patentverschlufs versehenen Flaschen in demselben Augenblick gestattet, wo das Sterilisieren beendigt ist. Es wurde nicht allein nach dieser Methode sterilisierte Milch untersucht, welche Monate lang aufbewahrt worden war, sondern es wurde auch mit verschiedenen pathogenen Bakterien infizierte Milch im Apparate behandelt und dann geprüft, ob die Bakterien abgetötet waren. Die Hauptresultate, welche sich auf Versuchen mit mehr als 1800 Flaschen Milch bezogen, waren die folgenden: Durch das genannte Verfahren gelang es, eine Dauermilch herzustellen, welche bei gewöhnlicher Temperatur sich auf mehrere Wochen u. Monate in geniefsbarem Zustande erhielt. Dieses Ergebnis wurde nicht nur unter Aufsicht der Vff., sondern auch sonst erzielt. Die im Apparate behandelte Milch erwies sich in vielen Fällen als wirklich keimfrei, in einer gröfseren Anzahl von Milchproben konnten jedoch lebensfähige Keime in mäfsiger Menge aufgefunden werden, so dafs die Bezeichnung „keimfrei" nicht in allen Fällen zutraf. Die der Abtötung entgangenen Keime gehörten anscheinend nur zu den Bakterienarten aus den Gruppen der Heu- u. Kartoffelbacillen, die erst bei Brüttemperatur gut wachsen u. schnell ihre äufserst widerstandsfähigen Sporen bilden. In der Milch riefen sie bei gewöhnlicher Temperatur in den dem Verfahren unterzogenen Flaschen erhebliche Zerss. nicht hervor. Trotzdem erscheint es nicht zweckmäfsig, eine solche Milch eine längere Reihe von Monaten für den Genufs aufzubewahren. Bei Brüttemperatur zeigten einige nach NEUHAUSS, GRONWALD u. OEHLMANN behandelte Milchproben bei Anwesenheit der erwähnten Bakterienarten zuweilen Zersetzungen welche sich schon durch den Geruch, sowie das Fehlen einer Gasbild. von der gewöhnlichen Fäulnis unterschieden. Zahlreiche Temperaturmessungen in der Milch selbst zeigten, dafs während des Vorsterilisierens die Milch 90—99°, während der Hauptsterilisation (Behandlung mit Dampf) annähernd 102° besitzt. Die Handhabung des Apparates konnte ohne Schwierigkeiten in der Weise geschehen, wie sie von den Erfindern in ihren Betriebsvorschriften verlangt wird; dieser Betrieb erwies sich als zweckmäfsig. Der Apparat ermöglichte es, die Flaschen nach Beendigung der Sterilisation ohne Zutritt der Luft zu verschliefsen. Dieselben waren daher luftleer, wodurch die Wachstumsbedingungen für die der Abtötung entgangenen u. durch die Erhitzung abgeschwächten aëroben Keime erheblich verschlechtert wurden, so dafs die Milch, um so mehr beim Aufbewahren in kühlen Räumen, an Haltbarkeit gewonnen hatte. Die Keime des Milzbrandes, der Cholera, des Typhus, der Tuberkulose, Diphtherie, des Erysipels, die Eiterkokken, sowie die Bakterien der blauen Milch u. ähnliche Arten gingen ausnahmslos bei dem Verfahren in der Milch zu Grunde. Auch die Bakterien, welche die sogen. normale Gerinnung der Milch hervorrufen, wurden durch das Verfahren, u. zwar oftmals schon durch die Vorsterilisation vernichtet. Von der gröfsten Wichtigkeit für das Gelingen der Sterilisation war eine gute Beschaffenheit der dazu verwendeten Milch. Je reiner u. frischer dieselbe war, um so leichter u. sicherer gelang die Herstellung der keimfreien Dauermilch. Der als „Milchschlamm" oder als „Milchschmutz" bekannte Absatz schien die Hauptquelle der ungenügenden Sterilisation, bei welcher die genannten Keime am Leben blieben, zu sein. Daher ist es anzustreben, die Milch vor ihrer Verarbeitung auf Dauermilch von diesem Absatze zu befreien. Die Dauermilch nach NEUHAUSS, GRONWALD u. OEHLMANN unterschied sich von frischer Milch meist durch einen

leichten Kochgeschmack; jedoch war dieselbe noch als vollkommen wohlschmeckend zu bezeichnen, so daſs sie gern genossen wurde. Für die Herstellung von Dauermilch im groſsen ist also das in Rede stehende Verfahren als zweckmäſsig u. sicher anzusehen. (AGes. **7.** 131—99. Mai.) PROSKAUER.

Verfälschtes amerikanisches Schweineschmalz. Als Fälschungsmittel dienen bekanntlich Baumwollsamenöl u. -stearin. Die Firma FAIRBANK & Co. bringt von einem Prod., das nur 20% Schweineschmalz enthält, derzeit jährlich 320 Mill. Pfd. seit 25 Jahren unter dem Namen „Raffiniertes Schweineschmalz" oder „Bestes raffiniertes Hausschweineschmalz" in den Handel; erst in jüngster Zeit sind diese Bezeichnungen durch „Zusammengesetztes raffiniertes Schweineschmalz" ersetzt worden. Der gröſste Teil des aus Amerika exportierten Mischprod. trägt diese Deklaration nicht. — Aus den Ver. St. wurden vom 1. Juli 1888 bis 30. Juni 1889 beiläufig 29 326 634 Pfd. Schweineschmalz im Werte von 2 528 740 Dollar direkt nach Frankreich eingeführt. (RFa. **4.** 165—66.) HEFELMANN.

Fälschungen in Frankreich. *Künstlicher Wein.* In der Nähe von Fourques (Gar.) hat man auf einem Bauerngute eine geheime Weinfabrik entdeckt, deren Prodd. mit dem Blütenfarbstoffe des Trichterbaumes gefärbt waren u. teilweise As-haltige freie HCl enthielten. (RFa. **4.** 166.) HEFELMANN.

Van Hamel-Roos, *Fälschungen in den Niederlanden. Eine neue Art der Kaffeefälschung.* Auſsergewöhnlich dunkel gebrannter Kaffee zeigte unter dem Mikroskop einen auffallenden Mangel an Fettkügelchen, u. lieferte statt der normalen Menge von 13—14% unter 1% Ätherextrakt. Dieser Befund führte zu dem Schlusse, daſs der betr. Kaffee in gebranntem Zustande behufs Gewinnung von Kaffeeextrakt durch irgend ein Extraktionsmittel erschöpft, darauf zum zweiten Male gebrannt (daher die dunkle Farbe) und dabei mit einer Zuckerglasur versehen worden war. Verf. schlägt für diese Art Kaffee die Bezeichnung: Gefirniſster Kaffeesatz in Form natürlicher Bohnen vor. — *Fälschung von Reismehl durch Marmorstaub.* Früher hatte Vf. in Reismehl italienischer Provenienz 30% Marmorstaub gefunden, eine neuerdings untersuchte, aus Zaandijk (Holland) stammende Probe wies sogar 56% Marmorstaub auf. — *Künstliche Mandeln* bestanden aus Zucker, welcher mit Nitrobenzol (Mirbanessenz) parfümiert war. (RFa. **4.** 166—67. Amsterdam.) HEFELM.

F. Coreil, *Essigfälschungen; die Reaktion von Payen zur Entdeckung freier Mineralsäuren.* Die genannte Rk. beruht darauf, daſs ein mit Mineralsäuren gefälschter Essig Stärke zu invertieren vermag. Vf. hatte einen Essig in Händen, welcher mit Chlorbarium einen starken Nd. von $BaSO_4$ lieferte u. durch Veraschung des neutralisierten Prod. ebenfalls die Anwesenheit von H_2SO_4 erkennen lieſs, trotzdem konnte aber die PAYEN'sche Rk. nicht erhalten werden. Letztere Rk. wird unsicher, sobald sich die freien Mineralsäuren mit den im Essig befindlichen Basen vereinigen, indem sie Acetate zersetzen. (JPCh. [5.] **23.** 444—46. 1/5. Toulon.) PROSK.

W. J. Sykes, *Einige fernere Punkte zum Nachweise der Fälschung von Essig.* Im Anschlusse an die Arbeit von HEHNER (**91.** I. 1020) macht der Vf. darauf aufmerksam, daſs auch aus dem Stickstoffgehalte des Essigs, gezogen auf seinen Säuregehalt, ein Schluſs auf die Herkunft desselben bezogen werden könne. Der Vf. giebt eine ausführliche Beschreibung der Schnellessigfabrikation aus vergorener Malzwürze, sowie der Veränderung, die Eiweiſs durch peptische Prozesse im allgemeinen u. das Eiweiſs der Gerste durch die Vorgänge bei der Vergärung u. Säuerung im speziellen erleidet, aus der nichts zu entnehmen ist, was nicht längst allgemein bekannt wäre. Jedes Prozent Essigsäure im Essig entspricht 3,7% angewandten Malzes. Das Malz enthält etwa 10% stickstoffhaltiger Substanz, von welcher etwa 45% l. sind. Demnach müſste ein reiner Malzessig mit 6,5% Essigsäure 1,08% l. stickstoffhaltiger Substanz enthalten; eine Untersuchung reinen Malzessigs ergab aber nur

0,49%, so daſs mehr als die Hälfte während des Prozesses der Essigbereitung verloren gingen. Eine Grenze für die stickstoffhaltigen Substanzen im echten Malzessig kann erst auf Grund einer langen Reihe von Verss. festgestellt werden. — Ehe man aus dem P_2O_5- u. dem Aschengehalte im Essig über die Herkunft des Essigs Schlüsse zieht, muſs man beachten, daſs bei der Fabrikation, um ein klares Prod. zu erhalten, oft Kalksalze zugefügt werden, u. daſs ferner, um die Hefewirkung zu verstärken, oft Nährsalze mit hohem P_2O_5-Gehalte der gärenden Würze zugesetzt werden. (Anl. **16**. 83—88.) BODLÄNDER.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Pemperton jr., *Analyse eines Chromits.* Nach WM. IRELAN finden sich in Serpentinlagern der Santa-Luciaberge u. der Küstengebirge von San Luis Obispo in Kalifornien Chromite in gröſseren oder geringeren Massen eingebettet. Ein Chromit der Mine Pickand Sovel an der südlichen Spitze von Chorro Creek ergab folgende Zus. (I), woraus sich für das reine Mineral die Zus. (II) berechnet, wenn man W., SiO_2 u. 3,26% Silikat-MgO als Serpentin in Abzug bringt. Die Gangart erwies sich als Serpentin, nur eine Spur FeO enthaltend:

	I		II		
Cr_2O_3	52,68	Cr_2O_3	56,96	0,374	=0,519
Al_2O_3	11,40	Al_2O_3	12,32	0,121	
Fe_2O_3	3,52	Fe_2O_3	3,81	0,024	
MgO	16,23	MgO	14,02	0,350	=0,529
FeO	11,77	FeO	12,73	0,177	
MnO	0,15	MnO	0,16	0,002	
SiO_2	3,40		100,00		
H_2O	0,94				
	100,09				

$R_2O_3 : RO = 519 : 529 = 1,00 : 1,02.$

Das Aufschlieſsen geschah nach CHRISTOMANOS durch 12 stünd. Erhitzen des Erzes mit Na_2CO_3 u. einstünd. Schmelzen über dem Gebläse; FeO wurde durch Lösen in H_2SO_4 (D. 1,34) in geschlossener Röhre unter Druck nach FR. PHILLIPS (ZA. **12**. 189) bestimmt. (Proc. of the Chem. Sect. of Franklin-Inst. [17/3.*] Philadelphia. Sep.-Abdr. v. Vf.) HEFELMANN.

E. Jannettaz, *Zur Geschichte der künstlichen Entfärbung gelblicher Diamanten.* Seit mehreren Jahren hat ein Verfahren Aufsehen erregt, durch welches man Diamanten mit einem Stich ins Gelbliche farblos u. dadurch wertvoller machen kann. Es beruht darauf, daſs man, ähnlich wie in anderen Fällen u. bei anderen Materialien (Glasflüssen, Wäsche etc.) durch Beifügung eines bläulichen Farbentones das Gelb durch komplementäre Wirkung verschwinden läſst. Speziell beim Diamanten bringt man einen Tropfen Anilintinte auf eine der unteren Facetten oder taucht den Stein in Anilintinte u. hierauf in W. Der Vf. fand nun, daſs schon FERRANDUS IMPERATUS, ein neapolitanischer Alchymist, dessen Werke 1695 zu Köln in lateinischer Übersetzung erschienen, ein durchaus ähnliches Verfahren unter Anwendung von Indigo beschrieb. L. TRAUB bestätigt, daſs man bei alten türkischen Diamanten oft eine blaue Unterlage der Fassung beobachtet. (BMfr. **14**. 65—66. 14/5. [12/3.*] Paris.) NIES.

E. Jannettaz, *Notiz über einen Talk von Madagascar.* Der leicht grünliche Talk, dessen näherer Fundort Ambohimanga-Atsimo ist, erinnert an einen asbestartigen Aktinolith u. ist, wie folgt, zusammengesetzt:

SiO_2	FeO	MgO	H_2O	Summe
62,3	2,6	29,4	5,1—5,2	99,4.

(BMfr. **14.** 66—67. 14/5. [12/3.*] Paris.) NIES.

E. Jannettaz, *Notiz über einige Mineralien aus Madagascar.* Es handelt sich um farblose Krystalle von *Disthen* in schwarzem Glimmerschiefer, um prismatische *Sapphire*, *Zirkone*, nach Form u. Farbe an das Vorkommen von Expailly, Haute-Loire, erinnernd, u. um rosenfarbigen *Turmalin*, in neunseitigen niedrigen Prismen, mit dem Rhomboeder als Endfläche. (BMfr. **14.** 67. 14/5. [12/3.*] Paris.) NIES.

E. Jannettaz, *Notiz über gediegenes Silber aus dem französischen Kongogebiete.* Die früher (**90.** II. 717) beschriebenen Dioptase sind teils mit Quarz, teils mit blätterigem Kalkspat vergesellschaftet. An einem Stücke des letzteren Vorkommens wurden verzwillingte Oktaeder von gediegenem Silber beobachtet. (BMfr. **14.** 68—69. 14/5. [12/3.*] Paris.) NIES.

Ch. u. G. Friedel, *Einwirkung von Natriumsulfat und Natriumcarbonat auf Glimmer in Gegenwart von Natron. 5. Notiz* (vgl. C. **90.** II. 715). 1. *Nosean.* Bei einer Wiederholung des Experimentes, welches zur Gewinnung von W. haltendem Nosean führte, konnte konstatiert werden, daſs das für Glimmer gehaltene Produkt vielmehr ein optisch inaktives Mineral, in Dodekaedern mit Würfelflächen krystallisiert, sei, dessen Analyse (Nr. 1a. u. b.) zur Formel $3(Na_2Al_2Si_2O_8).Na_2SO_4.H_2O$ (Nr. 1c.) führt, also zu einem Nosean, dessen Gehalt an W. kaum höher als der bei vielen natürlichen gefundene ist.

2. *Cancrinit.* Bei zweitägigem Erhitzen von 14 g Glimmer, 7 g Natron, 14 g Soda und W. auf 500° wurden zwölfseitige, durch sechsseitige Pyramiden begrenzte Prismen mit geringer negativer Doppelbrechung erhalten, deren Zus. (Nr. 2a.) sich auf die Formel $3(Na_2Al_2Si_2O_8).Na_2CO_3.2H_2O$ (Nr. 2b.) beziehen läſst u. nur dadurch vom natürlichen Cancrinit abweicht, daſs in letzterem regelmäſsig ein Teil des Natriums durch Calcium vertreten ist.

	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	SO_3	CO_2	H_2O	Summe	D.
1a. (gef.)	34,66	31,47	18,74	5,39	7,34	—	2,30	99,90	2,28
1b. (gef.)	34,20	30,78	21,53	3,08	7,98	—	2,34	99,91	
1c. (ber.)	35,57	30,23	24,50	—	7,90	—	1,78	100	—
2a. (gef.)	35,77	30,59	22,05	2,34	—	4,60	4,14	99,49	2,357
2b. (ber.)	36,21	30,78	24,95	—	—	4,42	3,62	100	—

(BMfr. **14.** 69—73. 14/5. [12/3.*] Paris.) NIES.

G. Friedel, *Über die Darstellung des künstlichen Brucits.* Ähnlich wie Diaspor und Korund erhält man bei der Einwirkung von kaustischem Natron auf Magnesia bei 400° Brucit in hexagonalen, optisch negativen Lamellen von einer Gröſse bis 2 mm. (BMfr. **14.** 74. 14/5. [12/3.*] Paris.) NIES.

G. Friedel, *Über Melanophlogit.* Die Arbeit richtet sich gegen STRENG (C. **91.** I. 427), welcher das Vorkommen von Schwefelsäure in dem genannten Minerale bezweifeln zu müssen glaubt und vielmehr eine Beimengung von Schwefel in unoxydierter Form, sei es als Vertreter des O im Kieselsäuremolekül, sei es als mechanische Verunreinigung, annimmt. FRIEDEL sucht das Nichteintreten einer Rk. auf Schwefelsäure beim Behandeln mit Fluſssäure teils auf eine Überdeckung der Rk. durch den Überschuſs an Fluſssäure, teils durch ein mechanisches Mitreiſsen der Schwefelsäure durch die Fluſssäure zu erklären, was sich durch vorheriges Zufügen von Chlorbarium vermeiden lieſse, wodurch leicht nachweisbares Bariumsulfat geliefert werde. Auch macht er darauf aufmerksam, daſs nur bei Annahme von Schwefel als Schwefelsäure die Analysen nahe an 100 kommende Werte ergeben, daſs dagegen unter Be-

rücksichtigung der dem als Sauerstoffvertreter angenommenen Schwefel äquivalenten Menge Sauerstoff die Summierung über 105 ergeben würde. (BMfr. **14.** 74—76. 14/5. [12/3.*] Paris.) NIES.

L. Michel, *Über das Vorkommen von Bertrandit im Beryll von Limoges, Haute Vienne.* Das durch die chemische Unters. identifizierte Mineral kommt in aus den Formen 001.100.010 gebildeten Krystallen mit Quarz und Biotit in kleinen Hohlräumen des Berylls vor, aus welchem es sich gebildet zu haben scheint. (BMfr. **14.** 76. 14/5. [12/3.*] Paris.) NIES.

Ch. Frossard, *Vorkommen von Korund in den französischen Pyrenäen.* Bei Gelegenheit der Beschreibung eines 19 zu 7 mm großen Korundkrystalles von grauer Farbe, der sich in einem Pegmatit zwischen Pouzac u. Ordizan, Hautes Pyrenénées, vorgefunden hat, wird auf die übrigen Fundorte des Korunds in den Pyrenäen aufmerksam gemacht: er findet sich auf sekundärer Lagerstätte zu Monpla bei Saint Girons, Ariège, im Gedrit von Gèdre u. im Cipolin von Mercus u. Arignac, Ariège. (BMfr. **14.** 77. 14/5. [12/3.*] Paris.) NIES.

H. Laspeyres u. **K. Busz**, *Mitteilungen aus dem mineralogischen Museum der Universität Bonn. III. Teil* (vgl. C. **90.** II. 74). *Mit 11 Textfiguren.* 15. **H. Laspeyres**, *Arsenantimonglanz (Korynit) von der Grube Storch und Schöneberg bei Siegen.* HEUSLER hatte 1887 dieses später auch auf der Grube „Alter Mann", nahe der erst genannten, aufgefundene Erz nach einer in der Berliner Bergakademie ausgeführten Analyse (Nr. 1) als neu beschrieben und auf die Formel $Ni_8Sb_2S_8$ (Nr. 2) bezogen. Eine Wiederholung der chemischen Unters. des auf absolute Homogenität geprüften Materiales ergab dem Vf. die Werte unter Nr. 3, wonach das Mineral eine isomorphe Mischung aus 2 Mol. Ullmannit (NiSbS) u. 1 Mol. Gersdorffit (NiAsS) ist, wie dies ein Vergleich mit den unter Nr. 4 für Ni : Co = 24 : 1 berechneten Werten ergiebt. Das Erz kommt nur derb vor; seine vorzügliche hexaedrische Spaltbarkeit läßt aber an der tesseralen Natur keinen Zweifel aufkommen. Es wird noch besonders darauf aufmerksam gemacht, daß weder diese, noch die übrigen Analysen der in diese Gruppe gehörigen Mineralien die Annahme einer isomorphen Vertretung von S durch As oder Sb in schwankender Menge gestatten.

1. u. 3. Analysen. — 2. u. 4. Werte der oben gegebenen Formeln.

	S	Sb	As	Bi	Fe	Co	Ni	Summe	D.
1. (gef.)	34,40	32,90	5,27	—	—	—	27,43	100	—
2. (ber.)	32,52	32,61	5,08	—	—	—	29,79	100	—
3a. (gef.)	16,33	45,05	8,33	0,39	0,39	1,13	28,89	100,51	—
3b. (gef.)	16,11	40,81	12,24	0,97	0,42	30,07		100,62	—
3c. (Mittel)	16,22	42,93	10,28	0,68	0,40	1,13	28,92	100,56	6,488
4. (ber.)	16,34	40,97	12,76	—	—	1,19	28,74	100	—

In Nr. 1 werden außerdem Spuren von Pb u. Zn angegeben.

16. **H. Laspeyres**, *Wismutantimonnickelglanz (Kallilith), ein neues Nickelerz von der Grube Friedrich bei Schönstein a. d. Sieg.* In dem zur Analyse dienenden Material wurde die Abwesenheit mechanisch beigemengten Wismutes oder Wismutglanzes ausdrücklich nachgewiesen; es ergab sich vielmehr, daß das Erz bei mehrtägigem Behandeln mit konz. Salzsäure als solches l. war. Beigemengt waren nur Eisenspat, der durch verd. Salzsäure entfernt wurde, und Quarz. Die Resultate der unten gegebenen Analysen werden auf eine isomorphe Mischung von 13 Mol. NiSbS (Ullmannit), 1 Mol. NiAsS (Gersdorffit) u. 2 Mol. NiBiS bezogen, für welche letztere Verb., die als selbständige noch nicht nachgewiesen ist, der Name *Wismutnickelglanz* eingeführt wird, da eine Verwechselung mit KOBELL's Nickelwismutglanz (Saynit)

nicht mehr zu fürchten ist, seitdem der Vf. nachgewiesen hat, daſs dieser Körper keine gute Spezies, sondern ein Gemenge ist. Für die in dem neuen Erze vorliegende isomorphe Mischung der Grenzspezies Wismutnickelglanz mit Gersdorffit und Ullmannit bringt der Vf. den Namen *Kallilith* (nach dem Fundorte „Schönstein") in Vorschlag.

1. u. 2. Analysen des durch verd. Salzsäure von Eisenspat gereinigten Substanz. — 3. Analyse der 17 Tage lang mit konz. Salzsäure behandelten Substanz. — 4. Mittelwerte. — 5. Werte der oben gegebenen Formel.

	S	Sb	As	Bi	Fe	Co	Ni	Summe
1. (gef.)	14,14	45,71	1,34	11,72	0,36	1,10	26,69	101,06
2. (gef.)	14,60	44,62	2,06	11,70	0,21	0,78	27,26	101,23
3. (gef.)	14,44	44,50	2,64	11,85	0,26	0,79	26,87	101,35
4. (Mittel)	14,39	44,94	2,01	11,76	0,28	0,89	26,94	101,22
5. (ber.)	14,60	44,62	2,14	11,89	—	0,89	25,86	100.

D^{17}. = 7,011.

17. **H. Laspeyres**, *Sychnodymit, ein neues Kobalterz von der Grube Kohlenbach bei Eisersfeld, unweit Siegen.* Kleine, selten über 1 mm groſse, nach dem Spinellgesetz verzwillingte Oktaeder mit einigen untergeordnet entwickelten Flächen bilden ein skelettartiges Haufwerk, das mitunter hexaedrische Begrenzungen erkennen läſst, vermutlich also eine pseudomorphe Bildung, vielleicht nach Glanzkobalt oder Speiskobalt ist. Vergesellschaftet ist das Mineral mit Quarz, Eisenspat, Fahlerz, Eisenkies und (?) Malachit, von denen es zur Analyse sorgsamst gereinigt wurde. Diese ergab, daſs das Mineral die dem Polydymit analoge Kobaltverb., $(Co.Cu.Fe.Ni)_4S_5$, ist, worauf auch der Name (σνχνός synonym mit πολύς) hinweisen soll. Von dem Carrollit scheint es verschieden zu sein.

1. u. 2. Analysen.

	S	Cu	Fe	Co	Ni	Summe	D^{17}.
1. (gef.)	40,64	18,98	0,93	35,79	3,66	100,00	4,758
2. (gef.)	40,33	17,23	0,82	35,64	5,74	99,76	—

18. **K. Busz**, *Datolith von Andreasberg.* Durch Messungen an einem vorzüglich entwickelten Krystalle wird eine Reihe schon früher gefundener, seltener Flächen wiederholt konstatiert.

19. **K. Busz**, *Sublimierte Mineralien vom Krufter Ofen am Laacher See.* Die Mineralien, mit allen Anzeichen einer Entstehung durch Sublimation behaftet, kommen in den Hohlräumen einer Leucitbasaltlava vor, die u. Mikr. sich als aus Leucit, Nephelin, Magneteisen u. Augit zusammengesetzt erwies. Unter den den Wandungen der Hohlräume aufgewachsenen sublimierten Krystallen wurden *Eisenglanz* und mit ihm gesetzmäſsig verwachsen *Rutil* beobachtet. Ferner kommen glänzende Täfelchen vor, deren Identität mit *Olivin* durch Messungen bewiesen werden konnte. Im Innern der Hohlräume finden sich lose, ohne Zusammenhang mit den Wandungen, Reste von Augit, Glimmer, seltener Hornblende; einmal wurde von letzterer Spezies ein ringsum ausgebildeter Krystall mit dicker Schmelzrinde aufgefunden. Auch auf diesen losen Krystallen sitzen die sublimierten Kryställchen wie auf den Wandungen der Hohlräume. (ZKr. **19**. 8—27. 8/5. Bonn.) NIES.

A. Schmidt, *Mineralogische Mitteilungen.* 1. *Zirkon, Almandin und Epidot von Australien.* Es handelt sich um Fluſsgeschiebe, unter denen sich Zirkon, teils dunkelbraun, teils weiſslichgrau bis graugelb, mit sehr deutlicher Spaltbarkeit nach dem Prisma und etwas geringerer nach der Pyramide, Almandin (der von einheimischen Unternehmern zuerst für Rubin gehalten wurde u. einen schnell wieder

zum Erliegen kommenden Bergbau veranlaſste) u. einmal Epidot. In den hell gefärbten Zirkonvarietäten fand J. LOCZKA 67,31% ZrO_2 u. 33,42% SiO_2 neben einer fraglichen Spur von CuO. D^{20^0} 4,695.

2. *Pyrit aus der Umgegend von Porkura, Hunyader Comitat, Ungarn.* Die aus einem dem Diabas ähnlichen Gesteine stammenden Krystalle von teils würfeligem, teils oktaedrischem Typus sind sehr flächenreich: 11 Formen, darunter 7 Vierundzwanzigflächner, lieſsen sich nachweisen. (ZKr. **19.** 56—62. 8/5. Budapest. Min. Inst. d. Univ.) NIES.

H. L. Wells, *Über die Zusammensetzung des Pollux u. dessen Vorkommen bei Hebron, Maine.* (ZKr. **19.** 63—71. 8/5. New Haven. — C. **91.** I. 725.) NIES.

R. de Neufville, *Über ein neues Vorkommen des Enargits.* MÖRICKE fand auf Gängen mit Kalkspat, Kupferkies, Fahlerz und Bleiglanz auf den Gruben des Cerro Blanco, Provinz Atacama, Chile, ein prismatisch spaltbares Mineral, das sich nach dem Winkel dieser Spaltbarkeit (82° 2′) und den Resultaten der von dem Vf. ausgeführten Analyse auf die Formel Cu_3AsS_4 beziehen und demnach mit Enargit, von dem schon mehrere chilenische Fundorte bekannt sind, identifizieren lieſs.

	S	As	Cu	Fe	Zn	Summe	D.
1. (gef.)	32,21	18,16	47,96	1,22	0,57	100,12	54,51
2. (ber.)	32,65	19,13	48,22	—	—	100	—

(ZKr. **19.** 75—76. 8/5. München.) NIES.

H. V. Winchell, *Geologisches Alter des Saganaga Syenit.* Der Hauptinhalt der Arbeit ist dem Versuche gewidmet, die der laurentischen Formation zugerechneten granitischen u. syenitischen Gesteine in der Umgebung des an der Grenze zwischen Minnesota u. Ontario gelegenen Sees Kasaganaga vielmehr dem jüngeren sog. Keewatin zuzuschreiben, wobei namentlich die Quarzführung der betreffenden Gesteine mit einem gelegentlichen Gehalte an Chalcedon in Verbindung gebracht u. mit dem ähnlichen Chalcedonvorkommen in Schiefern der Keewatinformation verglichen wird. Zudem sind nach dem Vf. Übergänge aus den sericitischen Grünschiefern der letzteren Formation in Chlorit enthaltende Gesteine u. von diesen zu den Syeniten und Graniten vorhanden. (Sil. [3.] **41.** 386—90. 1/5. [20/12. 90.].) NIES.

H. N. Ridley, *Die Riffkalke von Fernando de Noroña.* Die Arbeit wendet sich gegen BRANNER's (C. **90.** II. 265; C. **89.** I. 326) Auffassung der auf der genannten Insel verbreiteten sandigen Kalksteinbildungen, welche BRANNER als „äolische Sandsteine" bezeichnet hatte. Nach dem Vf. sind solche Dünenbildungen auf der Insel nur selten, die Hauptsache ist echter Riffkalk, auf den schon die Analysen, die BRANNER selbst veröffentlicht, und die bis zu 93% $CaCO_3$ angeben, hinweisen. Der geringe Gehalt von Kieselsäure stammt aus dem Schlamme, den die Fluſsläufe aus dem Innern dem Meere zuführen; seine Anhäufung an der Mündung bietet den besten Untergrund für das Entstehen der Riffe dar, an deren Aufbau ganz hervorragend Nulliporen beteiligt sind. (Sil. [3.] **41.** 406—9. 1/5.) NIES.

A. Jaccard, *Über den Ursprung des Asphalts, Bitumens und Petroleums. Mit einer Tafel (geologischer Kartenskizze).* Die Arbeit geht aus von einer sehr ausführlichen Schilderung der stratigraphischen Verhältnisse der Asphaltlager im Val de Travers, im Jura u. in Savoyen. Diesem Teile haben wir zu entnehmen, daſs zwei Etagen der Kreideformation (Urgonien u. Aptien), die Juraformation u. die Meeresmolasse unter Umständen asphaltführend sind. Das Hauptlager des Val de Travers gehört dem oberen Urgonien, an und zwar in der Form einer Fazies, indem die betreffende Etage nicht immer bituminös ist. Die „gute Bank" der Arbeiter enthält 8—12% und geht ohne scharfe Grenze in eine ärmere Schicht („crappe" der Arbeiter), diese in das weiſse asphaltfreie Gestein über. Unter schroffer Zurückweisung aller

Hypothesen, welche den bituminösen Stoffen eine andere als organische Entstehung zuschreiben oder spätere Infiltrationen von oben oder unten annehmen, wird eine mit den tragenden Schichten gleichzeitige Bildung für den Bitumengehalt angenommen, und zwar aus pflanzlichen Stoffen (marinen Algen) für die flüssigen (Petroleum etc.), aus Meerestieren (Mollusken, Echinodermen, Fischen) für die festen Bitumenarten. Gewisse halbflüssige Varietäten, so namentlich diejenigen der Molasse, werden auf gleichzeitige Zers. pflanzlicher u. tierischer Organismen zurückgeführt. Unter den für die Umsetzung der organischen Stoffe in Bitumen wichtigen Verhältnissen spielt nach der Meinung des Vfs. der konzentrierte Zustand des W. im Meere oder vielmehr in einem abgeschnürten Meeresteile die erste Rolle. Durch heftige Verdunstung wird ein für das Weiterleben der Organismen ungeeigneter Zustand geschaffen; die Zersetzungsprodd. häufen sich auf, ohne von anderen Organismen assimiliert zu werden, und agglutinieren sich mit den gleichzeitig sich absetzenden Gesteinen direkt oder bilden Lager u. Ausfüllungen von Hohlräumen u. Spalten, nachdem sie zunächst auf der Oberfläche des mehr u. mehr verdunstenden W. geschwommen sind. (Eclogae geol. Helv. **2**. 87—153. 25/12. 90. Lausanne.) Nies.

Analytische Chemie.

Charles A. Kohn, *Die Anwendung der Elektrolyse zur qualitativen Analyse.* Zur sicheren Erkennung einzelner Metalle werden die im Gange der qualitativen Analyse erhaltenen Ndd. in Lsg. gebracht, u. die Lsgg. werden der Elektrolyse unterworfen. Der Nd. von *Schwefelantimon* wird in Kaliumsulfid gel., die Lsg. wird mit H_2O_2 zur Zerstörung der Polysulfide erwärmt u. durch einen Strom von 1,5—2 ccm Knallgas in der Minute elektrolysiert. Ein Teil Antimon läſst sich dadurch in 1 500 000 Teilen Lsg. nachweisen. Das als Kathode dienende Platinblech erhält einen deutlich erkennbaren Überzug, den man durch Lösen in etwas h. HCl u. Einleiten von H_2S noch sicherer als Antimon nachweisen kann. *Quecksilber* wird aus salpetersaurer Lsg. auf einer eng gewundenen Spirale von Platindraht in kleinen deutlichen Kügelchen ausgeschieden und noch sicherer durch die Bildung von rotem Jodid auf Berührung des Metalls mit Jod erkannt. *Blei* kann als PbO_2 aus salpetersaurer Lsg. auf der Anode oder als Metall auf der Kathode aus der Lsg. in Ammoniumoxalat ausgeschieden und durch Erwärmung mit Jod als gelbes Jodid weiter identifiziert werden. *Kupfer* wird aus salpetersaurer Lsg., *Silber* u. *Gold* werden aus der Lsg. der Chloride in Cyankaliumlösung elektrolysiert. — Organische Substanz muſs in allen Fällen vorher durch Oxydation mit HCl und Kaliumchlorat entfernt werden; nur im Harn gelingt die elektrolytische Abscheidung der Metalle direkt auf Zusatz von HNO_3 oder beim Blei von Ammoniumoxalat. (JSI. **10**. 327—29; Liverpool Section. [1/4.*].) Bodländer.

G. Lunge, *Über die maſsanalytische Bestimmung der Thonerde.* Zur Frage, ob Methylorange Neutralität anzeigt, wenn $Al_2O_3 : SO_3$ im Verhältnis 1:3 oder im Verhältnis 2:5 stehen, bringt der Vf., der im Gegensatz zu Cross u. Bevan (**89**. II. 209) die erstere Ansicht vertritt (**90**. I. 926; II. 27), neues Zahlenmaterial, das von ihm und Rey, sowie von Treadwell und Häuptli in zahlreichen von einander unabhängigen Versuchen erhalten wurde, und aus dem sich ergiebt, daſs der Farbenumschlag ein definitiver erst dann wird, wenn die Lsg. auf 1 Mol. Al_2O_3 3 Mol. H_2SO_4 enthält. (JSI. **10**. 314—17; London Section [6/4.*].) Bodländer.

T. W. Hogg, *Über die Bestimmung des Chroms im Stahl.* Zur maſsanalytischen Bestimmung des Chroms empfiehlt der Vf. die Galbraith'sche Methode, bei welcher das Chrom in Chromsäure übergeführt und die letztere durch Zufügung gemessener Ferrolsg. im Überschuſs und Zurücktitrieren mit Bichromatlsg. bestimmt

wird. Zur Lsg. des Ferrochroms wendet man ziemlich konzentrierte H_2SO_4, 1 : 3, an u. kocht nach beendeter Lsg. einige Minuten heftig auf. Dann giebt man Permanganat am besten im festen gepulverten Zustande hinzu, wodurch das Chrom zu CrO_3 oxydiert wird. Um das überschüssige Permanganat vollkommen zu zerstören, darf man die Lsg. nicht mehr, als durchaus notwendig ist, verdünnen. Man filtriert, um eine Reduktion der CrO_3 zu vermeiden, nicht durch Papier, sondern durch Asbest.

Zur gewichtsanalytischen Chrombestimmung eignet sich die Methode von Arnold am besten; bei dieser wird die HCl-Lsg zur Trockne eingedampft, der Rückstand wird mit Natriumcarbonat erwärmt, darauf mit Kalihydrat u. Salpeter in einer Nickelschale geschmolzen. Die Schm. wird in W. aufgenommen, Mangan, welches in Lsg. gegangen sein könnte, wird durch Zusatz von etwas A. ausgefällt, dann wird filtriert und im Filtrat die CrO_3 durch Ansäuern mit HNO_3 und Kochen mit A. zu Cr_2O_3 reduziert, welches abfiltriert, gewaschen, geglüht und gewogen wird. Das ausgewogene Cr_2O_3 erwärmt man mit HNO_3 u. Kaliumchlorat, fügt, nachdem alles Chrom in Lsg. gegangen ist, W. und darauf NH_3 zu, läſst kurze Zeit stehen, filtriert, wäscht, glüht u. wägt. Man erhält so die SiO_2, Al_2O_3 u. Phosphorsäure, die dem zuerst ausgewogenen unreinen Cr_2O_3 beigemengt waren, und zieht deren Menge ab.

Zur kolorimetrischen Bestimmung des Chroms kann die intensive Farbe der Chromisulfatlsg. benutzt werden. Man vergleicht die Farbe einer Lsg. des zu untersuchenden Chromstahls mit der Farbe von Lsgg. bekannten Gehaltes und bringt für die dem Eisensulfat eigene Farbe eine Korrektion an. (JSI. **10**. 340—41; Newcastle Section. [9/4.*].) Bodländer.

John Pattinson u. **H. Salvin Pattinson**, *Über die Bestimmung des Mangans in seinen Erzen und Legierungen.* Die Vff. haben zahlreiche Versuche über die Umwandlung des Mangancarbonats und des Mangansuperoxydhydrats durch Glühen in Mn_3O_4 angestellt, aus denen sie folgende Schlüsse ziehen. Mn_3O_4 entsteht aus diesen Körpern ausschlieſslich, wenn sie etwa eine Stunde in einem Gasmuffelofen oder in einem anderen Apparate, in welchem das Mn_3O_4 von der Einw. reduzierender Gase geschützt bleibt, fast auf Weiſsglut erhitzt werden. Bei gewöhnlicher Rotglut, wie sie über einer Bunsenflamme erreicht wird, wird das Oxyd nicht völlig zu Mn_3O_4 reduziert, und man kann einen Fehler von $1^1/_2$% machen, wenn man das Glühprod. als Mn_3O_4 auswägt und berechnet. Werden die Oxyde über einer Gebläselampe erhitzt, so erhält man fast immer ein Prod. mit weniger Sauerstoff als der Formel Mn_3O_4 entspricht, weil reduzierende Gase durch das erhitzte Platin oder zwischen Deckel u. Tiegel in das Innere desselben gelangen; der dadurch verursachte Fehler kann $3^3/_4$% betragen. Alle Bestimmungen des Mangans, die auf der Wägung des aus Mangancarbonat oder aus Mangansuperoxydhydrat durch Glühen an der Luft erhaltenen Prod. beruhen, sind unzuverlässig, wenn man nicht den disponiblen Sauerstoff bestimmt und in Rechnung zieht.

Die Vff. bedienen sich schon seit langer Zeit einer maſsanalytischen Methode mit bestem Erfolge. Dabei wird eine Probe mit nicht mehr als 0,25 g Mangan in HCl gelöst, und das Eisen wird durch HNO_3 oxydiert. Enthält das Material nicht genug Eisen, so setzt man so viel $FeCl_3$ zu, daſs der Gehalt an Fe u. Mn in der Lsg. nahezu gleich ist; ein Überschuſs von Fe schadet nichts, erschwert aber die weitere Behandlung. Man neutralisiert nahezu mit $CaCO_3$ u. fügt zu der schwach sauren Lsg. 30 ccm einer Lsg. von Zinkchlorid, die etwa 0,5 g Zink enthält. Der Zusatz von Eisen u. Zink soll verhindern, daſs bei der darauf erfolgenden Behandlung mit angesäuerter Chlorkalklsg. u. Zufügung von Calciumcarbonat neben dem Mangansuperoxydhydrat sich Permanganat bildet. Um dasselbe, wenn es sich trotzdem gebildet haben sollte, zu zerstören, werden etwa 2 ccm Weingeist zugesetzt.

Man filtriert darauf den Nd. ab, wäscht erst mit k. W., zuletzt mit solchem von 65°, bis Jodkaliumstärkepapier kein Chlor im Waschwasser mehr anzeigt, und bringt Filter samt Nd. in eine titrierte angesäuerte Lsg. von Ferrosulfat. Der Nd. l. sich leicht schon in der Kälte, wobei das Mangansuperoxyd eine äquivalente Menge Ferrosulfat zu Ferrisulfat oxydiert, und man titriert den Überschufs an ersterem mit Kaliumbichromat. Das Filterpapier enthält, da es vorher mit der chlorkalkhaltigen Lsg. behandelt worden war, keine das Bichromat reduzierenden Substanzen. — Die Ausfällung durch Zinkoxyd oder durch MgO an Stelle von Calciumcarbonat erwies sich nicht als vorteilhaft. Statt der Chlorkalklsg. kann auch Bromwasser zur Oxydation des Mangans angewandt werden. Durch den Zusatz von Weingeist wird das ausgefällte Mangansuperoxydhydrat nicht reduziert, wie besondere Versuche ergaben. Bei Ggw. von Pb, Cu, Ni, Co und besonders von Cr werden zu hohe Resultate erhalten; bei 1 g der ersten drei Metalle auf 100 g Mn_3O_4 100,23%, beim Co 100,64%, beim Cr 101,60% statt 100,00%. Gegen die Anwendbarkeit der mafsanalytischen Methode zur Unters. von Spiegeleisen u. Ferromangan erwächst hieraus kein Bedenken, weil die störenden Metalle, wenn überhaupt, nur in geringen Spuren in ihnen enthalten sind. Bei der Unters. von Ferrochrom oder von manchen Erzen müssen dagegen die störenden Metalle vor der Abscheidung des Mangans entfernt werden. (JSI. **10**. 333—38; Newcastle Section. [9/4.*].) Bodländer.

L. Viron, *Wirkung des Sulfocarbazolreagens auf die destillierten Wässer.* Das Reagens, welches Vf. bei Prüfung der am häufigsten angewandten medizinischen dest. Wässer (wie Zimmt-, Kirschlorbeer-, Orangenwasser) empfiehlt, besteht aus 0,15 Carbazol u. 100 ccm chem. reiner konz. Schwefelsäure. Zu 3 ccm der Lsg. wird das zu untersuchende W. tropfenweise hinzugefügt, bis Fällung entsteht; gewöhnlich bedarf es 4 ccm. Zimmtw. liefert eine schön gelbrot schillernde Färbung, der Nd. hat eine rostrote Farbe. Kirschlorbeerw. färbt sich rot, der darauf erscheinende Nd. ist braun u. wird plötzlich blau. Orangenblütenw. erzeugt einen rosa Nd., während mit dem aus den Blättern dargestellten W. ein dunkelfarbiger Nd. gebildet wird. Das Reagens gestattet nicht nur, gewisse Wässer zu charakterisieren, sondern es zeigt auch den Grad ihrer Zers. an. (JPCh. [5.] **23**. 441—42. 1/5.) Proskauer.

Perrot, *Über ein neues Farbenreagens für ätherische Öle.* Das Dimethylanilinviolett (Violet de Paris) färbt in alkoh. Lsg. die Zellmembranen u. ihren Protoplasmainhalt mehr oder weniger violett. Fügt man Essigsäure der Farblsg. hinzu, so findet weder eine Färbung der Membranen, noch des Protoplasmas statt, u. nur das Zellensekret nimmt den Farbstoff an. Als Farblsg. benutzt man 0,1 g Violet de Paris, 10 ccm Eg., 100 ccm 90%ig. A. u. 90 ccm dest. W. 10 ccm dieser Lsg. werden noch mit 10 ccm gewöhnlicher Essigsäure und 80 ccm 40%ig. A. verd. Zimmt-, Pfeffermünz-, Lavendelöl, sowie die Öle anderer Labiaten, von Anis, Sternanis, Senf, Muskat, bitteren Mandeln, Gaultheria, Geranium, Campher nehmen in Berührung mit der Lsg. eine violette Farbe an, dagegen bleiben Terpentinöl, Citronenöl, Cedernöl, Bergamotöl, Sandelöl, Rautenöl u. dgl. ungefärbt, desgleichen auch fette Öle (wie Ricinusöl, Öl süßer Mandeln, Nelkenöl, Olivenöl). Dagegen wieder färben sich Borneol, Eucalyptol, Thymol, Eugenol u. s. f. Man kann also sagen, dafs sich der Farbstoff nicht mitteilt den fetten Ölen u. den KW-stoffen, dagegen färben sich flüchtige Öle, welche Alkohole, Äther, Aldehyde, Phenole etc. enthalten. (JPCh. [5.] **23**. 498—99. 15/5.) Proskauer.

Oskar Brasche, *Über Verwendbarkeit der Spektroskopie zur Untersuchung der Farbenreaktionen der Gifte im Interesse der forensischen Chemie.* Als Hauptziel bei der vorliegenden Arbeit schwebte dem Vf. vor Augen, eine Methode auszuarbeiten, nach der man in bequemer Weise die Rückstände, die man nach der Dragendorff'schen Methode zur Abscheidung der organischen Gifte auf Uhrgläschen erhält,

direkt unter dem Spektroskope prüfen kann. Dies gelang mittels des von SEIBERT und KRAFT (in Wetzlar) konstruierten Mikrospektroskopes. Der auf dem Uhrglase erhaltene Rückstand der verschiedenen Ausschüttelungen, bez. eine geringe Menge des zu untersuchenden Giftes wurden auf einem Uhrglase mit dem betreffenden Reagens zusammengebracht und gegen eine weiße Unterlage betrachtet. Stellte sich eine Färbung ein, so wurde dieselbe möglichst durch Agitieren durch die ganze Fl. verbreitet und sofort mittels des Spektroskopes beobachtet. Als charakteristisches Spektrum sah Vf. dasjenige an, bei dem deutlich erkennbare Bänder auftraten, die bei dem allmählichen Verd. der Flüssigkeitsschicht gerade noch deutlich sichtbar blieben, so daß schon bei der nächsten Verdünnung das Band kaum mehr erkennbar war.

Vf. beschreibt nunmehr die charakteristischen Spektralerscheinungen folgender Alkaloide:

1. *Strychnosalkaloide*: Strychnin, $K_2Cr_2O_7$ + H_2SO_4 und Vanadinschwefelsäurereaktion u. die Reaktion mit Ceroxyd. — Brucinreaktion mit H_2SO_4 + KNO_3 u. mit Vanadinschwefelsäure. Bei beiden Alkaloiden finden die Absorptionen meist im Grün statt; auch läßt sich leicht Strychnin neben Brucin erkennen. 2. Mit den Strychnosalkaloiden kann leicht das *Gelsemin* verwechselt werden, für welches die wichtigste Rk. die mit Vanadinschwefelsäure ist (purpurrote Färbung, Absorption im Grün). 3. Auch *Quebrachin* zeigt ein ähnliches Spektrum mit seiner $K_2Cr_2O_7$+H_2SO_4-Rk.; charakteristisch ist ferner seine dunkelblaue Färbung mit Vanadinschwefelsäure. 4. Zur gleichen Gruppe von Absorptionsspektren gehört die *Aspidospermin*-Chlorsäurefärbung. 5. Schließlich geben noch die *Pereiroalkaloide*: Geissospermin u. Pereirin u. 6. auch das *Curarin* ein den Strychnosalkaloiden sehr ähnliches Spektrum. — 7. Von den *Chinaalkaloiden* sind nur das Chinin und Conchinin durch Farbenreaktionen ausgezeichnet. Intensiv gelingt die Chininchlorreaktion, sobald man auf 0,01 Chininsulfat 2 ccm Chlorwasser u. darauf 3 ccm NH_3 anwendet. Die Absorption findet im violetten und roten Teil des Spektrums statt. Wendet man die VOGEL'sche Chlorwasser Ferricyankaliumreaktion (rote Färbung) an, so vollzieht sich die Absorption zwischen D u. E. Conchinin teilt die Rkk. u. das Verhalten im Spektrum mit dem Chinin. — 8. *Coffeïn* u. *Theobromin* werden am besten durch die Chlorwasser-NH_3-Rk. (violettrot) erkannt. Im Spektrum zeigt diese Lösung eine Absorption des gesamten Grüns in Form eines breiten Bandes zwischen D über F hinaus (2,6—4,8). Die Harnsäure-Murexidrk. bietet dasselbe Spektrum. — 9. *Emetin* bietet für den Spektralapparat keine charakteristischen Erkennungsmerkmale dar. 10. Dasselbe läßt sich vom *Piperin* sagen. 10. *Berberinlösung* in H_2SO_4, ERDMANN's u. FRÖHDE's Reagens liefert keine charakteristischen Spektren. 11. Desgl. *Corydalin*, welches 12. mit dem *Fumarin* in chemischer Hinsicht vielfach Ähnlichkeit besitzt. Die Absorptionsverhältnisse beider Basen zeigen, daß dieselben nicht identisch sind. 13. Vom *Hydrastin* zeigen nur die Farbenreaktionen mit Vanadinschwefelsäure und mit $K_2Cr_2O_7$ Absorptionsspektren. 14. *Oxyacanthin* liefert in seinen Farbenreaktionen keine Spektren charakteristischer Natur. 15. Dasselbe gilt vom *Atropin*, *Hyoscyamin* u. *Hyoscin* u. 16. vom *Solanin* u. *Solanidin*. 17. Für das *Cocaïn* gelang es, keine Farbenreaktion aufzufinden. 18. Von den *Aconitalkaloiden* liefert das *Aconitin* keine Farbenrk., das *Nepalin* oder *Pseudaconitin* giebt die VITALI'sche Rk. (rauchende HNO_3 u. alkoh. KHO himbeerrote Färbung). Die Lsg. zeigt Absorption zwischen D (2,6) bis hinter F (5). *Lycaconitin*, *Myoctonin* und *Lycoctonin* bieten wenig charakteristisches. — 19. Von den *Delphiniumalkaloiden* giebt im reinen Zustande keine Farbenreaktion das *Delphinin* selbst, dagegen ist das *Delphinoidin* durch eine Anzahl charakteristischer Spektren ausgezeichnet, von denen dasjenige der Lsg. des Alkaloides in FRÖHDE's Reagens (kirschrot) ein schmales Band zwischen 3,0—3,5 (D u. E) u. eine Absorption des violetten Teiles liefert. Ähnlich verhält sich das *Delphisin*,

ebenso das dem Vf. zugängliche *Staphisagrin*. — 20. Die Farbenrkk. des *Colchicins* und *Colchiceïns* bieten keine bemerkenswerten Absorptionen dar; dieselben beginnen stets am violetten Ende u. schreiten gegen das rote Ende fort; nur die rote Färbung, welche die gelbgewordene Lsg. in HNO_3 auf Zusatz von KOH annimmt, zeigt eine stärkere Absorption des grünen Spektralteiles. — 21. *Veratrin* zeigt in seiner H_2SO_4-Lösung ein sich mehrfach veränderndes u. bemerkenswertes Verhalten. Die zuerst intensiv strohgelb erscheinende Lsg. zeigt ein Band von 5,0—5,5 (zwischen F u. G) u. einen undeutlichen schmalen Streifen auf 7 (kurz vor G). In dem Maſse, als die Färbung in Orange übergeht, verbreitert sich auch das Band, die allmählich kirschrot gewordene Lsg. besitzt ein breites Absorptionsband von 2,4—4,0 (D über E hinaus), dessen Dunkelheitsmaximum sich bei 2,6 befindet. Ebenso ist auch das zweite Band von 5,0—5,5 noch deutlich sichtbar. Beim Übergang der Fl. in Karmoisinrot schwindet das Band im Blau, u. nur das ganze Grün (2,4—5,0) ist absorbiert. Auch die Lsg. des Veratrins in konz. H_2SO_4 zeigt beim Erwärmen ein der H_2SO_4-Rk. ähnliches Verhalten. — Die WEPPEN'sche Veratrinrk. (konz. H_2SO_4 u. Zucker, zuerst blau, dann blaſsgrau und schlieſslich miſsfarben) bietet beachtenswerte Spektren. Das Absorptionsband befindet sich hier im roten Teile des Spektrums (von 1,2—1,5 zwischen C u. D, eine schwache Absorption von 2,2—2,5 zwischen D u. E u. noch ein breiteres, dunkleres Band von 4,7—5,7 zwischen E u. F über F hinaus), was im allgemeinen selten bei den Farbenrkk. der Gifte beobachtet wird. Da die Zucker-H_2SO_4-Rk. auf eine Furfurolrk. hinausläuft, so wurde auch diese mit dem Veratrin angestellt. Man nimmt den Veratrinrückstand mit konz. H_2SO_4 auf u. fügt hierzu einen Tropfen einer wss. Furfurollsg. Das äuſserste Violett ist bis 7,0 (vor G) absorbiert, bei 5,0 (kurz vor F) und 2,5 (zwischen D und E) befinden sich deutliche Schatten und im Rot ein intensiv scharf abgegrenztes Band von 1,2—1,5 (zwischen C u. D). Nach kurzer Zeit geht die Färbung in Dunkelblauviolett über, das Band im Rot wird intensiver und etwas breiter, auch der Schatten bei 25 wird intensiver, während die Absorption bei 5,0 abnimmt. Charakteristisch ist das schmale dunkle Band im Rot, während die übrigen Absorptionen dem Furfurol zukommen. Das *Sabadillin* zeigt ähnliche, aber doch noch vom Veratrin-H_2SO_4-Spektrum abweichende Spektren, ebenso das *Sabatrin*. Die bräunlichrote *Veratroidin*-H_2SO_4-Lösung zeigt eine Absorption zwischen 2,7—3,0 u. zwischen 4,4—5,0 (zwischen D u. E, bez. E bis über F hinaus); es unterscheidet sich vom Veratrin durch die H_2SO_4-Zucker-, bez. Furfurolrk. Das *Jervin* liefert in seiner Furfurol-H_2SO_4-Rk. (blau) ein charakteristisches Verhalten, welches demjenigen der analogen Veratrinrk. sehr ähnlich ist. Sehr charakteristisch ist ferner das Spektrum der blauen *Sabadin*-Furfurolreaktion (**91**. I. 363) und der roten *Sabadinin*-H_2SO_4-Rk. — 22. Die grasgrüne Lsg., welche das *Physostigmin* (Eserin) beim Neutralisation mit verd. H_2SO_4, Zufügen von NH_3, Eindampfen und Lösen des Rückstandes in Alkohol und weiterem Zusatz von NH_3 liefert, giebt an Chlf. den Farbstoff ab; diese letztere Lsg. zeigt einen dunklen Streifen auf 1,2 (hinter C), bei etwas dickerer Schicht ist die ganze rote Seite bis 1,5 u. die violette bis 3,5 absorbiert, so daſs nur etwas grünes u. gelbes Licht hindurchgeht. Löst man den bei der Pharmakopoerk. erhaltenen blauen Rückstand in konz. H_2SO_4, so erhält man eine grasgrüne Fl., die im Spektrum ein dunkles Band von 0,7—1,0 (hinter B—C) aufweist. Diese Absorptionsspektra ändern sich in charakterist. Weise, sobald die alkoh. oder wss. Lsg. des Rückstandes zuerst mit NH_3 u. dann mit konz. H_2SO_4 versetzt wird. — 23. *Pilocarpin* bietet nichts Bemerkenswertes. — 24. *Opiumalkaloide*. Die dunkelgrüne Lsg., welche nach einiger Zeit bei Morphin mit FRÖHDE's Reagens u. Zucker eintritt, liefert drei Absorptionsstreifen zwischen C 1 bis D 2,5, einen stärkeren 2,0—2,3 u. von E 4 bis F 5. Beim *Narkotin* ist das Absorptionsspektrum der hochroten H_2SO_4—HNO_3-Rk. zu erwähnen, beim *Codeïn* dasjenige der blauen Lsg. mit FRÖHDE's Reagens u. Zucker, u. beim *Papaverin* der grünblauen Lsg. mit

FRÖHDE's Reagens. *Thebain* u. *Narceïn* boten keine bemerkenswerten Spektralrkk. dar; bei den *Cryptopinrkk.* traten solche zwar auf, jedoch läfst Vf. es dahingestellt sein, ob das Alkaloid rein war. *Meconin* und *Apomorphin* verhielten sich nicht charakteristisch. — 25. Von den *Schöllkrautalkaloiden* waren ausgezeichnet das *Sanguinarin* in seiner rötlich-violetten Lsg. mit FRÖHDE's Reagens u. das *Chelidonin* in seiner dunkelgrünen Lösung mit Vanadinschwefelsäure. — Zum Schlusse werden einige *nicht alkaloidische* Gifte in ihren Farbenrkk. u. deren spektroskopischen Verhalten besprochen; hierzu gehören die Digitalinpräparate, Helleboreïn, Adonidin, Convallamarin, Evonymin, Salicin, Pikrotoxin, Santonin, Anemonin, Cardol, Convolvulin, Jalapin, Aloe, Colocynthin, Colocyntheïn, Elaterin, Äsculin, Bryonin, Columbin, Condurangin, Cotoin, Paracotoin, Daphnin, Ergotinin, Lactucerin, Ononin, Ostruthiin, Peucedanin, Podophyllin, Podophyllotoxin, Quercetin, Quercitrin, Rutin, die saponinartigen Stoffe, ferner das Kairin, Antipyrin, Thallin, Antifebrin, Anilin, Toluidin, Phenol, Thymol, Salicylsäure, Pikrinsäure, Chlf. und Chloralhydrat. Den Schlufs bildet eine graphische Darst. der beschriebenen charakterist. Spektra. (PRu. **30.** 83—87. 97—101. 113—19. 129—35. 145—51. 161—67. 177—82. 193—98. 209—14. 225—31. 241—45. 259—64. 273—78. Februar bis Mai.) PROSKAUER.

Ludwig Reuter, *Über das Verhalten von α- u. β-Naphtol zu Reagenzien.* Vf. hat die LUSTGARTEN'sche Rk. auf Chloroform u. Chloralhydrat mittels alk. α- oder β-Naphtollsg. nachgeprüft u. gefunden, dafs man das Reagens am besten warm verwendet. Die Reaktion, Blaufärbung, ist nicht bei beiden Naphtolen vorübergehend, sondern nur bei β-Naphtol, hält aber bei α-Naphtol 10—12 Stdn. an. β-Naphtol löst sich in KOH mit violetter schwacher, beständiger Fluoreszenz, α-Naphtol dagegen erst vollkommen klar, bald darauf, oder schneller beim Erwärmen, wird die Lsg. gelb. — Bromoform und Bromalhydrat liefert dieselben Farbrkk. wie die betr. Cl-Prodd., so dafs der Eintritt der LUSTGARTEN'schen Rk. kein sicherer Beweis für die Ggw. von Chlf. oder Chloralhydrat ist. Jodoform gab die LUSTGARTEN'sche Rk. nicht. (PZtg. **36.** 298—99.) HEFELMANN.

L. Scholvien, *Eine neue Reaktion des Resorcins.* Vf. bemerkt, dafs die von L. REUTER (**91.** I. 1068) angegebene Rk. des Resorcins schon 1872 von GARESCHI, später 1876 u. 1877 von REIMER u. TIEMANN beschrieben u. in neuerer Zeit eingehend von LÉON CRISMER (**88.** 1510), C. SCHWARZ u. G. A. RAUPENSTRAUCH (**89.** I. 36) eingehend studiert wurde; letzterer hat neben Resorcin auch viele andere Phenole untersucht, Empfindlichkeitsgrenzen angegeben u. über die Natur der entstehenden Farbstoffe Näheres mitgeteilt. — Im Anschlusse daran hebt Vf. hervor dafs, da Bromäthyl mit alk. Resorcinlsg. nicht reagiert, diese Rk. zur Unterscheidung von Bromäthyl u. Chlf., sowie zum Nachweise von Chlf. in C_2H_5Br in Fällen verwendet werden kann, wo die vom Vf. angegebene Nitrilreaktion (**90.** I. 738) im Zweifel läfst. (PZtg. **36.** 299. Grünau.) HEFELMANN.

J. Roux, *Über die Bestimmung des Caseïns in der Kuhmilch.* ADAM schlug 1879 vor, das Fett aus der Kuhmilch auszuäthern u. das Caseïn aus der rückständigen wss. Lsg. mit A. u. Essigsäure zu fällen. Die Methode liefert indes zu niedrige Zahlen, da noch etwas Caseïn gel. bleibt. Vf. wendet statt Essigsäure Trichloressigsäure (welche RAYMOND zur Bestimmung des Eiweifs empfohlen hat) und trichloressigsaures NH_4 an. *Ausführung.* Man erschöpft in einem Scheidetrichter 10 ccm Milch mit 25 ccm ADAM'scher äther.-alkoh. ammoniakalischer Fl., zieht die untere Schicht ab, wäscht die Fettlsg. mit W. nach, so dafs die gesamte wss. Fl. 40—50 ccm beträgt, fügt dazu 2 ccm 50%ig. Trichloressigsäurelsg., schüttelt gelinde um u. filtriert den Caseïnniederschlag auf einem tarierten doppelten Filter von 9 cm Radius ab. Man wäscht darauf mit 50 ccm W. u. 1 ccm 50%ig. Trichloressigsäure aus, indem man das Filter jedesmal völlig ablaufen läfst, trennt darauf die beiden

Filter, trocknet dieselben soviel als möglich zwischen Filtrierpapier u. darauf im Wägegläschen bei 110° bis zur Konstanz. — Ist die Milch sauer oder sehr reich an Caseïn, so schüttelt man 10 ccm erst mit 1, resp. 2 ccm 25%ig. NH_3 u. darauf mit 25 ccm ADAM'scher Fl. aus, bis alles Caseïn gel. ist u. fällt die wss. Lsg. mit 0,5 bis 1 ccm normaler Trichloressigsäure, wie oben angegeben. — Unter Caseïn versteht Vf. im Sinne von DUCLAUX die gesamte Eiweifsmenge der Milch, Laktalbumin und Laktoproteïn. Das Filtrat vom Caseïn reagierte nicht mit ESBACH'scher u. TANRET'scher Lsg., woraus Vf. den Schlufs zieht, dafs reine, frische Milch Peptone nicht in bemerkenswerter Menge enthält. Peptone werden durch Trichloressigsäure nicht gefällt. Der Caseïnniederschlag war frei von Milchzucker. Bei dieser Gelegenheit beobachtete Vf., dafs Trichloressigsäure die Reduktion von FEHLING'scher Lsg. durch Milchzucker gänzlich verhindern kann.

Indirekt kann die Caseïnmenge einer Kuhmilch nach folgender Formel berechnet werden: $C = E - (l + b + c)$,
wobei E der Trockenrückstand, l Laktose (anhydrische + Laktose, berechnet aus der normalen Menge von 1,5 g Milchsäure pro Liter), b das Fett u. c die Asche bedeuten. Die indirekt gefundenen Mengen Caseïn waren durchgängig etwas höher, als die durch den Vers. ermittelten. — Resultate des direkten Verfahrens genau. — Vf. will seine Versuche auf die Milch anderer Säugetiere, insbesondere auf Frauenmilch ausdehnen. (Msc. [4.] 5. 478—82. Bordeaux. Lab. de chim. med.) HEFELMANN.

R. Lézé, *Nachweis von Margarine in der Butter.* Früher hatte Vf. gezeigt, dafs, wenn man Butter bei deren Schmelztemperatur mit einer Geschwindigkeit von 60 m in der Sekunde 1 Stde. lang zentrifugiert, sich die Butter in drei Schichten trennt: eine wss. untere, eine weifsliche Emulsion in der Mitte und eine obere reine Fettschicht. Margarine zeigt die mittlere weifsliche Schicht gar nicht. Unter dem Mikroskop erkennt man bei Handelsmargarine grofse Mengen emulgierter Luftbläschen, welche frisch geschm. Margarine ein milchiges Aussehen verleihen; nach und nach entweicht die Luft u. die Margarine wird in der Wärme ölig. Um die Trennung der wss. Schicht zu beschleunigen, setzt Vf. beim Zentrifugieren Zuckersirup, ca. $^1/_6$ Volum von der Butter, zu. — *Ausführung.* Man giebt 1,7 ccm konz. Sirup in ein verschliefsbares Glasrohr mit einer Marke bei 10 ccm u. stellt das Rohr in ein lauwarmes Wasserbad, worauf man allmählich so viel Butter zusetzt, bis letztere die Marke 10 erreicht. Man verschliefst nun das Rohr u. schüttelt es gelinde, bindet es an einen Faden u. schleudert es damit einige Augenblicke. Bei reiner Butter ist die Fettschicht durchsichtig u. klar, die weifsliche Emulsion voluminös u. setzt sich bei genügend langem Schleudern gut ab. Bei mit Margarine vermischter Butter bleibt das Fett l. und milchig. Auf diese Weise lassen sich noch 20%, ja selbst 15% Margarine erkennen. Gesalzene Butter verhält sich genau so, wie frische. — Eine weitere Unterscheidung der Butter von der Margarine gründet Vf. auf die Zeit des Gerinnens nach dem Schmelzen. Margarine zeigt das bekannte Phänomen der Überschmelzung, Butter dagegen nicht; letztere wird daher rasch teigig beim Abkühlen nach dem Schmelzen u. trübt, während Margarine lange Zeit ölig bleibt; Mischungen beider werden halbdurchsichtig u. behalten ihr öliges Aussehen.

Zur schnelleren Ausführung der Schleuderprobe schlägt Vf. vor, 10 ccm lange verschliefsbare Röhren zu wählen, deren untere Hälfte sehr eng bis zu 3 ccm in $^1/_{10}$, deren obere Hälfte bis zu 12 ccm in $^1/_1$ geteilt ist. Die Röhren kommen in passende Holzröhren zu liegen u. werden mit einer Geschwindigkeit von 3—4 m in der Sekunde geschleudert. — Als Vorprobe soll das beschriebene einfache Verfahren recht gute Dienste leisten. (Cr.; RFa. 4. 171—72.) HEFELMANN.

Schlagdenhauffen u. Braun, *Über die Absorption des Jods durch Fette.* Vff. haben Verss. über die Zeit, in welcher die Absorption des Jods durch Fette bei Ab-

wesenheit u. Ggw. von Sublimat vollendet ist, angestellt. Bei 0,5 g eines Öles war in Chlf.-Lsg. die Absorption ohne $HgCl_2$ nach 2 Stdn. vollendet, u. zwar variieren die Mengen Jods mit der Quantität des Oles: 0,5 g des Öles u. 15, 20, 30 ccm Chlf.-Jodlsg. beanspruchten 0,3759, 0,4380 u. 0,508 ccm, während 0,25 g desselben Öles mit 10, 15 u. 30 ccm Jodlsg. 0,4216, 0,508 u. 0,5994 ccm Jod absorbierten. Nimmt man CS_2 als Lösungsmittel, so ist die Absorption erst nach 24 Stdn. vollendet. Die Ggw. von $HgCl_2$ ist unumgänglich nötig, um konstante Resultate zu erzielen, außerdem ist auch die Dauer der Einw. u. die Jodmenge darauf von Einfluſs. (JPCh. [5.] **23**. 493—97. 15/5.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

William Crowder, *Beobachtungen über die Vorgänge in Schwefelsäurekammern.* Der Vf. beschreibt ausführlich die Darst. der H_2SO_4 nach dem gewöhnlichen Prozesse u. giebt bei den einzelnen Abteilungen eigene Beobachtungen über denselben. Der Gehalt der Röstgase an SO_2 u. O_2 erwies sich in einer langen Versuchsreihe ziemlich konstant. Die Temperatur der Gase lag bei Anwendung von groſsstückigen Kiesen zwischen den FF. von Zink u. Antimon, 773° F.—800° F., bei Anwendung von kleinkörnigen Kiesen bei etwa 620° F. Betreffs der Wirk. der Kühlapparate, die zwischen Gloverturm u. den Kammern angebracht sind, werden Messungen mitgeteilt. Auch über die Temperaturabnahme in den einzelnen Kammern u. über den Gehalt der Kammergase an SO_2 u. Sauerstoff hat der Vf. Beobachtungen gemacht, auf die hier nur verwiesen werden kann; das Gleiche gilt für die Bestimmung der SO_2 u. des Sauerstoffes in den in den GAY-LUSSAC-Turm eintretenden u. den daraus austretenden Gasen, sowie für die Beobachtungen über die Temperatur der Säure an dem obersten u. untersten Punkte des GAY-LUSSAC-Turmes. Die Absorption der nitrosen Dämpfe erfolgt durch Säure von 100° C. ebenso rasch u. stark als durch gekühlte Säure. (JSI. **10**. 295— 305. London. Section. [16/3.*].) BODLÄNDER.

G. Harrow, *Eine rasche Methode zur Bestimmung der Nitrate in Trinkwässern.* Man vergleicht die Färbungen, welche in dem zu untersuchenden W. durch Naphtylamin u. Sulfanilsäure nach Reduktion der Nitrate durch Zinkstaub hervorgerufen wird, mit den Färbungen, die reines W. mit verschiedenem bekannten Gehalte an Nitraten bei gleicher Behandlung giebt. Zur Darst. des Reagens löst man 1 g α-Naphtylamin, 1 g Sulfanilsäure u. 25 ccm HCl in 200 ccm W., kocht mit etwas Holzkohle, filtriert u. füllt auf 500 ccm auf; davon fügt man 10 ccm zu je 50 ccm der zu vergleichenden Wässer u. darauf 7—8 g Zinkstaub zu jedem. Man bestimmt erst den ungefähren Gehalt an Salpeterstickstoff, verdünnt dann das zu untersuchende W., so daſs es fast genau dieselbe Färbung mit dem Reagens giebt, wie eine der Normalsgg. u. ermittelt kolorimetrisch den genauen Gehalt. Sind Nitrite zugegen, so bestimmt man erst kolorimetrisch den Gehalt an diesen vor dem Zinkstaubzusatze u. zieht ihn von dem nach der Reduktion aus der Färbung ermittelten Gehalte an Nitrat- u. Nitritstickstoff ab. (LChS. [16/4.*]; ChN. **83**. 223.) BODL.

George H. Bartram, *Über eine Fehlerquelle bei der Bestimmung der Nitrate nach der Phenolsulfonsäuremethode.* Aus zahlreichen Verss. ergab sich, daſs Phenolsulfonsäure kurze Zeit nach der Darst. eine Veränderung erleidet, die sich dadurch bemerkbar macht, daſs Chloride, deren Ggw. bei Anwendung frisch bereiteter Phenolsulfonsäure nicht störend wirkt, das Resultat der Nitratbestimmung bei Verwendung alter Phenolsulfonsäure erheblich herabdrücken. Der störende Einfluſs macht sich besonders bemerkbar, wenn die Menge der Chloride in einem W. viermal so groſs als diejenige der Nitrate ist; sind dagegen Chloride u. Nitrate in nahezu gleichen Mengen vorhanden, so liefert auch $1^1/_2$ Jahr alte Phenolsulfonsäure noch zutreffende

Zahlen. Durch Ggw. von viel Chlorid kann bei Verwendung alter Phenolsulfonsäure der Gehalt an Nitrat um 20% zu niedrig gefunden werden. (Proc. of the Chem. Sect. of FRANKLIN-Inst. [17/3.*] Philadelphia. HOOKER's Labor. Sep. v. Vf.) HEFELM.

Adolf Jolles u. **E. Wild**, *Über die Entstehung der braunen Flecke und die Vermeidung derselben bei der Spiegelfabrikation.* Die Unters. ergab, daſs die braunen Flecke nicht am Spiegelbelage, sondern am Spiegel selbst auftreten, und daſs dieselben durch die Bildung einer durchsichtigen Haut von Ag_2S hervorgerufen werden. Ag_2S bildet sich durch Einw. von Na_2S auf die Versilberungsflüssigkeit. Na_2S entsteht bei der in der Regel reduzierenden Streckofenflamme aus Na_2SO_4, einem Rohstoff der Spiegelglas-Darst. Erfahrungsgemäſs treten nun diese braunen Flecke nur da auf, wo die Spiegelglastafeln beim Transport von der Glashütte oder von der Polieranstalt zur Versilberung zufällig naſs geworden sind, d. h. da, wo das in der Glasoberfläche befindliche Na_2S bei der Zers. der umhüllenden Glasmasse durch feuchte, CO_2-haltige Luft freigelegt wird. — Es gelang den Vff., das Fleckigwerden der Spiegelglastafeln durch Behandlung mit 5—10%ig. Na_2CO_3- oder NaOH-Lsg. zu verhindern. Man taucht die Spiegelglastafeln am besten in 10%ig. Sodalsg., kocht dieselben zuerst eine Minute lang, spült sehr gut mit W. u. schreitet dann zur Versilberung. Man stellt zu diesem Zwecke die Tafeln in einem Gitterkasten in die Sodalsg. u. erhitzt allmählich auf 100°. Na_2CO_3-Lsg. l. wohl SiO_2, S u. Na_2SO_3 etc., läſst aber die eigentliche Glasfläche unangegriffen u. den Glanz derselben unberührt. (ZAng. 1891. 266—68. Wien. Labor. v. M. u. AD. JOLLES.) HEFELMANN.

P. Tunner, *Zur Abscheidung des Schwefels aus schwefelhaltigem, flüssigem Roheisen.* Das dem Hörder Bergwerks- u. Hüttenverein patentierte Verfahren zur Entschwefelung des dem Hochofen entnommenen, bereits in der Roheisenpfanne befindlichen, flüssigen Roheisens durch Versetzung mit flüssigem Manganeisen beruht auf der Zers. des Schwefeleisens mit Mangan unter Bildung von Mangansulfid, welches in die Schlacke geht. Wird die abgeschiedene Mangansulfidschlacke mit Erdbasen (Kalkstein) versetzt u. reduzierendem Schmelzen unterworfen, so erhält man Manganeisen, das wieder zur Schwefelabscheidung verwendet werden kann. Nach den Analysen des Hörder Eisenwerkes betrug der Schwefelgehalt des Roheisens 0,137—1,53%, nach der Behandlung mit Manganeisen enthielt die entnommene Thomascharge 0,034—0,056% S, und der fertige Stahl 0,018—0,057% S.

Die Behandlung mit Manganeisen läſst sich gut in den in Amerika üblichen Roheisenmischern ausführen, Behältern, in denen das flüssige Roheisen bis zu 100 Tonnen u. darüber aus den einzelnen Hochöfen u. Umschmelzöfen angesammelt, somit gemischt u. von da in kleineren Partieen für die einzelnen Chargen zu den Bessemer- und Siemens-Martinöfen gebracht wird. — Bei der üblichen Rückkohlung mit Spiegeleisen kommt wahrscheinlich dasselbe Prinzip der Entschwefelung zur Geltung, aber in minder vollkommenem Grade und mit Gefährdung eines unpassenden Mangan- u. Kohlengehaltes im fertigen Stahl. (Ö. **39**. 205—7.) BODLÄNDER.

Eugen Sell, *Über Cognak, Rum und Arak.* II. Mitteilung (**90**. II. 637). *Über Rum, das Material zu seiner Herstellung, seine Bereitung und nachherige Behandlung, unter Berücksichtigung der im Handel üblichen Gebräuche, sowie seiner Ersatzmittel und Nachahmungen.* Der Mittelpunkt der Rumfabrikation liegt in Westindien u. in Südamerika; auch Brasilien, Madagaskar u. Mauritius bringen Rum auf den Markt. Man arbeitet nach Rezepten. Der Rum heiſst in England und Frankreich auch Tafia, in Mauritius u. Madagaskar Guildive oder Bessabesse. Vf. beschreibt die in den verschiedenen Gegenden geübten Methoden der Rumbereitung, wie sie in der Litteratur vorliegen, u. nach Angaben von SEGNITZ in Bremen u. ALEX. HERZFELD-Berlin. Interessant sind die Bemerkungen über den sog. „Dunder", dem Destillationsrückstand der Maische von früheren Rumbereitungen, welcher als

Zusatz zur in Gärung zu bringenden frischen Maische dient. Da derselbe als abgetötete Hefelsg. eines der besten Nährmittel für wachsende Hefe ist, wirkt derselbe außerordentlich gärungsfördernd. Er enthält außerdem die nötige Menge Buttersäure, um späterhin den für den Rum besonders charakteristischen Buttersäureäther bilden zu können, und dann bewirkt sein Zusatz, daß die alkoh. Gärung in saurer Lsg. vor sich geht, wobei die Hefe reiner erhalten bleibt als in neutraler: in letzterer komme das in südlichen Ländern besonders gefürchtete Essigferment leichter zur Geltung. Dementsprechend beobachtete Herzfeld bei seinen Verss. über Vergärung kolonialer Melassen im Laboratorium, daß schließlich in der Regel die Essiggärung die Oberhand gewinnt, sofern nicht von Anfang an stark sauer eingemaischt wird. — Es folgt alsdann eine Beschreibung der Apparate zur Rumbrennerei (Gärbottiche, Destillationskolonnen) und darauf der Abschnitt: „Über den Rum im Handelsverkehr". Die Wertschätzung der verschiedenen Rumsorten ist eine sehr verschiedene. Cuba- u. Jamaikarum enthalten meist 74—76% A., durch kellermäßige Behandlung, Lagerung, Umfüllen verdunstet etwas A., so daß man mit der Annahme eines Durchschnittsgehaltes von 74% A. das Richtige trifft. Im Großhandel ist es üblich, dem Käufer, der nicht eine Spezialmarke verlangt, die Rumsorten in einer Stärke von 74% Tralles zu übergeben. Der frisch destillierte Rum ist farblos; in den Fässern nimmt er, wie der Cognak, extraktive Bestandteile auf und wird dann mehr oder weniger gelb. Die verschiedenen Farbentöne werden zum Teil durch künstliche Färbung mit Hilfe von gebranntem Zucker erreicht.

Die Bedingungen zur Rumerzeugung hängen mit dem Gärungserreger zusammen, über welchen Unterss. von Marcano (**89**. I. 797) u. Herzfeld (**90**. II. 803) vorliegen. Verschnittener Rum u. sog. Façonrum wird vielfach in den Handel gebracht, da der echteRum sehr teuer ist; es existiert selbst von Liebig eine Vorschrift zur Darst. eines Kunstrumes. Über den Rum liegen zur Zeit noch keine chem. Unterss. der Art vor, wie solche über Cognak vornehmlich von Ordonneau u. Morin ausgeführt worden sind, auch die Zahl der Rumanalysen ist keine allzugroße. Im Gesundheitsamte ausgeführte Analysen ergaben $D^{17.5}$. bei Jamaicarumsorten 0,8721—0,8809, Cuba-Rum 0,8756—0,8780 u. Demerara 0,8792 u. 0,8776. — Außer Äthylalkohol vermutet Marcano auch Methylalkohol im Rum. Der Alkoholgehalt bei Jamaica-Rum wurde gefunden zwischen 66,82—72,46 Gew.-%, bei Cuba-Rum zu 66,48, 67,58 und 68,19 Gew.-% und bei zwei Demerarasorten zu 67,56 und 68,10 Gew.%. Aus dem Vergleich dieser Zahlen mit den von Herzfeld ermittelten läßt sich entnehmen, daß der A.-Gehalt des echten, im Handel vorkommenden Rumes auf eine durch den Gebrauch festgesetzte Stärke gebracht wird, was durch geeignete Mischung höher und niedriger prozentiger Sorten erreicht werden kann. Nach Girard enthält der französische Rum 50—65% A. Fuselöle enthielten die verschiedenen Rumsorten von 0,036—0,114 Gew.-% in 100 ccm, ebenso gaben alle die Aldehydrk. (mit fuchsinschwefliger Säure) und die Furfurolrk. mit Anilin u. HCl, die freie Ameisensäure schwankte zwischen 0,003—0,012, Essigsäure 0,047—0,105, Buttersäure von Spur bis 0,011 u. Caprinsäure 0,003—0,012 g in 100 ccm; ferner konnten die diesen Säuren angehörenden Äthyläther bestimmt werden. An anderen Stoffen enthielten:

9 Jamaicasorten	0,27—0,842 g Extrakt in 100 ccm
	0,0036—0,0164 g Asche in 100 ccm
	0,0364—0,406 g Invertzucker in 100 ccm
	0,0167—0,239 g Rohrzucker „ „ „
3 Sorten Cuba-Rum	0,063, 0,0296 u. 0,046 g Extrakt in 100 ccm
	0,004, 0,0024 u. 0,0036 g Asche „ „ „
	Spur 0 0 g Invertzucker in 100 ccm
	desgl. Rohrzucker „ „ „

2 Sorten Demerara-Rum	0,549 u. 0,6976 g	Extrakt	in 100 ccm	
	0,020 u. 0,0348 g	Asche	„ „ „	
	0,1684 u. 0,260 g	Invertzucker	„ „ „	
	0,0213 u. 0,082 g	Rohrzucker	„ „ „	

Bei dem Kapitel: „Beurteilung des Rums", kommt Vf. zu dem Schlusse, dafs, ebenso wie beim Cognak, es unmöglich sei, echte Ware von unechter auf chemischem Wege zu unterscheiden. Auch hier wird solchen Sachverständigen der Vorzug zu geben sein, welche ihr Urteil auf Grund der Geschmacks- u. Geruchsprobe abgeben. — Es folgt ein Anhang, enthaltend einen Auszug aus den den Verkehr mit Rum in Jamaica regelnden Gesetzen.

In ebenso ausführlicher Weise beschreibt Vf. den *Arak, seine Darstellung und chemische Zus., sowie seine Nachahmungen.* Die Zus. der unters. Araksorten war folgende:

	$D^{15.5}$	A.-Gew.-%	Ameisensäure	Essigsäure	Buttersäure	Caprinsäure
Bataviaarak I	0,9215	48,74	0,010	0,084	0,006	0,005
„ AP	0,9156	50,77	0,009	0,125	0,011	0,007
„ 1jähr. KWT .	0,9156	50,78	0,013	0,144	0,066	0,008
„ 3jähr. KWT .	0,9157	50,78	0,019	0,167	Spur	0,007
Cheribon LFS	0,9174	50,27	0,002	0,061	0,002	0,005

Bei dem Vers., Fuselöl durch die Chlf.-Ausschüttelung zu bestimmen, trat bei vier Proben die „negative Steighöhe" ein. Nur Nr. 1 enthielt Spuren von Fuselöl, die anderen waren frei davon. Die Ester der oben genannten Säuren waren überall in Spuren vorhanden. Aufserdem wurden gefunden in 100 ccm:

	Invertzucker	Rohrzucker	Extrakt	Asche
Bataviaarak I	0,017	0,004	0,084	0,014
„ AP	0,007	0	0,072	0,004
„ 1jähr. KWT	0,014	0	0,065	0,006
„ 3jähr. KWT	0,004	0,017	0,078	0,016
Cheribon LFS	0	0	0,073	0,028

Bei den nahen Beziehungen, welche der Arak vom chem. Standpunkte aus zum Rum u. Cognak hat, trifft auch für ihn alles zu, was über die Beurteilung jener mit Hilfe der chem. Analyse gesagt worden ist, nämlich dafs der Chemiker nicht im stande ist, in einem gegebenen Falle mit Sicherheit die Echtheit, bezw. Unechtheit einer vorliegenden Probe Arak festzustellen. (AGes. **7.** 210—52. Mai. Berlin.) PROSK.

G. Tietze, *Über die Anwendung des doppelschwefligsauren Kalkes.* Bei Zusatz von 1 l Calciumdisulfitlsg. (21° Bllg.) zur süfsen Maische gleich nach der Verzuckerung auf 3000 l Maischraum nahm Vf. Korrosion der eisernen u. kupfernen Bleche und Kühlrohre wahr. Eine Mehrausbeute an Spiritus, welche HEINZELMANN (**91.** 850 u. 851) neben anderen Vorteilen hervorgehoben hat, beobachtete auch Vf. bei minderwertigem Material. Da, wo ein Zusatz von Disulfit eine Mehrausbeute nicht erzeugt, möchte Vf. wegen der korrodierenden Einw. desselben auf die Gefäfse von der Verwendung abraten. — Schliefslich empfiehlt Vf., HF zum Streichen u. Desinfizieren der Wände u. Räume in der Brennerei zu benutzen, da sich nach MÄRCKER die HF so verflüchtigt, dafs sie sich in allen Räumen verbreitet und die Bakterien abtötet. (ZSp. **14.** 142. Charlottenburg.) HEFELMANN.

Alfred H. Allen, *Die Chemie des Whiskys und verwandten Stoffe.* Der Vf. beschreibt die in Grofsbritannien üblichen Methoden zur Darst. von Whisky, Branntwein etc. u. knüpft daran statistische Angaben über die Mengen der nach den einzelnen Methoden gewonnenen Spirituosen. Über die Verunreinigungen des Whiskys werden die Ergebnisse der Untersuchungen von Ordonneau, Claudin und Morin, Rabuteau, Long und Lunebarger u. a. mitgeteilt. Von den Methoden zur Bestimmung des Fuselöls verwirft der Vf. die von Roese, weil dieselbe Zahlen liefert, die nicht dem wahren Gehalt an Fuselöl entsprechen, sondern durch die Beschaffenheit des zur Ausschüttelung verwandten Chlfs. u. dadurch beeinflufst werden, dafs auch andere Körper durch das Chlf. ausgezogen werden. Die Traube'sche kapillarimetrische Methode hat der Vf. anscheinend nicht handhaben können. Der Vf. bedient sich der Marquardt'schen Methode, die er dadurch verändert hat, dafs er den Whisky nicht mit Chlf., sondern mit Kohlenstofftetrachlorid auszieht; dasselbe ist in gröfserer Reinheit zu erhalten, u. wegen seines höheren K. braucht man nicht unter Druck zu oxydieren. Nach beendeter, durch Chromsäuremischung ausgeführter Oxydation wird das W. und Kohlenstofftetrachlorid abdestilliert, und die aus den höheren Alkoholen entstandenen Fettsäuren, insbesondere die aus Amylalkohol gebildete Valeriansäure werden als Bariumsalze bestimmt. Um die Extraktivsubstanz zu entfernen, wird der A. vor der Analyse destilliert; die in manchen Branntweinsorten enthaltenen Äthylester der Fettsäuren werden durch Destillation des mit Ätzkali versetzten Branntweins entfernt. Über den Gehalt mehrerer englischer und anderer Branntweinsorten an Fuselöl teilt der Vf. eigene Analysenergebnisse und solche, die von anderen Analytikern erhalten wurden, mit. Auf die Bedeutung des Aldehyds u. Furfurols u. a. als Verunreinigungen des Branntweins wird aufmerksam gemacht. Der Vf. glaubt aus an sich selbst angestellten Versuchen mit dem Genufs von Whisky, dem 2% Fuselöl zugesetzt waren, schliefsen zu dürfen, dafs dem Amylalkohol oder anderen im Fuselöl enthaltenen Stoffen keine schädlichen Wirkungen zukommen. (JSI. **10.** 305—14; London Section. [16/3.*].) Bodländer.

Otto N. Witt, *Geschichte des Eikonogens.* Eikonogen, das Na-Salz der Amido-β-naphtol-β-monosulfosäure, wurde zuerst 1881 von Meldola (vgl. **90.** I. 453) und kurze Zeit von Griess beobachtet, jedoch nicht genauer studiert. 1888 beschrieb Vf. diese, sowie noch viele andere Amidonaphtolsulfosäuren als Reduktionsprodukte der Azofarbstoffe (**89.** I. 256. 258) und hob namentlich ihre Fähigkeit, Ag-Salze zu reduzieren, hervor. Daran anknüpfende photographische Versuchen hat Vf. nicht publiziert. Andresen nahm darauf, durch Vfs. Arbeiten veranlafst, ein Patent auf die Verwendung genannter Körper in der Photographie. — Eikonogen verbindet die guten Eigenschaften, Weichheit u. Kopierfähigkeit des Bildes, des Hydrochinons mit denen des Pyrogallols, gute Wirkung bei selbst kurzer Belichtung. Stärker als letzteres hat es Vf. nicht befunden, da es bei Momentaufnahmen nicht mehr Details als jenes heraus bringt; wohl aber bringt es bei Unterbelichtung, wo Pyrogallol zu kontrastreiche Bilder liefert, wie Hydrochinon weiche, sogar flaue Negative hervor, die durch Verstärkung druckfähig werden. Eikonogen ist daher der Momentbildentwickler par excellence, während für genügend exponierte Bilder Pyrogallol die klarsten Negative liefert und Hydrochinon bei überbelichteten Platten unerreicht wirkt. Durch die drei genannten Entwickler ist die Photographie des Abstimmens eines u. desselben Entwicklers für jeden Einzelfall überhoben. (Prometheus **2.** 432.)

Hefelmann.

George Balagny, *Hydrochinon und Potasche. Neue Methode der Entwickelung mit Hydrochinon.* Zum Ansetzen des Entwicklers benutzt Vf. zwei Lsgg., A u. B. A enthält 1000 ccm W. 250 g Na_2SO_3 u. 20 g Hydrochinon. B enthält 1200 ccm W., 100 g K_2CO_3 u. 50 g Kaliumferrocyanid. Letztere Lsg. giebt Weichheit u. wirkt dem Schleier entgegen. Als dritte Lsg. hält man eine Lsg. von 10 g KBr in 100 ccm

W. bereit. — Zur Entwickelung einer Momentaufnahme mischt man 80 ccm Hydrochinonlsg. A mit 40 ccm W. u. 2 ccm KBr-Lsg. Man giefst diese Lsg. über die in der Schale liegende Platte, läfst sie eine Minute lang einwirken, giefst die Lsg. ab u. vermischt dieselbe mit 2—3 ccm von B und giefst die Mischung wieder über die Platte. Man wiederholt diese Prozedur unter jedesmaligem Zusatze von Lsg. B, bis die Entwickelung beginnt u. setzt dann sofort eine frische Dosis Alkali aus B zu. Haben die Schattenpartieen den erforderlichen Vorsprung vor den Lichtern erreicht, so wässert man das Negativ aus. — Den gebrauchten Entwickler hebt man in einer 500 ccm-Flasche auf u. setzt bei fernerem Gebrauche entweder eine frische Lsg. an, oder man nimmt 60 ccm der schon gebrauchten Lsg. u. 40 ccm Hydrochinonlsg. A. KBr-Zusatz ist überflüssig. Im übrigen verfährt man wie oben. Den Rest des gebrauchten Bades hebt man auf u. erhält eine genügend frische, gut u. gleichmäfsig entwickelnde Lsg. — Schlufs folgt. (Mon.; PhotA. **32.** 129—32.) HEFELMANN.

G. Krämer, *Über den Dinsmoreprozefs.* Der von CARR vereinfachte und verbesserte Dinsmoreprozefs (**90.** I. 555 u. 556) der Leuchtgasbereitung beruht bekanntlich darauf, dafs das rohe Gas, d. h. die gesamten Destillationsprodukte der Steinkohle, einschliefslich Teer u. Ammoniakwasser, ehe es in die Hydraulik u. die Reinigungsapparate gelangt, eine in demselben Feuer liegende leere Retorte zu passieren hat, in welcher es überhitzt wird. Ein in Liverpool im grofsen angestellter Versuch war so eingerichtet worden, dafs das nach dem Dinsmore- u. dem gewöhnlichen Prozefs gleichzeitig erhaltene Gas getrennt aufgefangen, gereinigt u. mit einander nach Menge u. Eigenschaften verglichen wurde. Irgend einen Vorteil liefs das neue Verfahren nicht erkennen. — An der Hand theoretischer Erörterungen weist Verf. nun nach, dafs der Dinsmoreprozefs zwar durch die heifsere Vergasung der Steinkohle die Vorteile einer vermehrten Gasproduktion bietet, dafs diese aber nur auf Kosten des im Leuchtgas enthaltenen Gemenges von H und KW-stoffen geschehen kann, welche letztere umgekehrt möglichst darin zu erhalten sind, weil sie die Löslichkeit der die Leuchtkraft erheblich vermehrenden flüssigen und festen KW-stoffe bedingt, die anderenfalls nach dem Erkalten des Gases ausgeschieden werden und obendrein die Leitungen verstopfen können. Von den Bestandteilen des Leuchtgases kommen bei der Überhitzung nur in Betracht der H (47 Vol.%), das CH_4 (34 Vol.%) u. die Olefine (5 Vol.%). CH_4 u. Olefine zerfallen dabei nach BERTHELOT in Acetylen u. H, welches erstere leicht zu C_6H_6, Styrol etc. polymerisiert wird, so dafs die Volumvermehrung, auch wenn die Rk. quantitativ verliefe, was bei weitem nicht der Fall ist, keine sehr grofse sein kann.

$$\text{I. } 6CH_4 = 3C_2H_2 + 9H_2 = C_6H_6 + 9H_2O;$$
$$\text{II. } 3C_2H_4 = 3C_2H_2 + 3H_2 = C_6H_6 + 3H_2.$$

Die Zers. des im Teer enthaltenen Benzolgemisches bei Überhitzung würde etwa wie folgt verlaufen:

$$4C_6H_6 + 2C_7H_8 + 2C_8H_{10} + 2C_9H_{12} =$$
$$2(C_6H_5)_2 + 3C_{10}H_8 + C_{14}H_{10} + 2CH_4 + C_2H_4 + 9H_2O,$$

d. h. aus 948 kg Benzolgemisch wurden 78 kg Gasgemisch vom Molekulargewicht (32 + 28 + 18) : 12 = 6,5, entsprechend 133 cbm. Da in 100 kg Teer 2,5 kg Benzolgemisch enthalten sind, u. auf 5 kg Teer 30 cbm Gasausbeute kommen, so würde durch Überhitzung des Teerbenzols für 600 cbm Leuchtgas im günstigsten Falle 4 cbm oder 0,66% Volumzunahme beobachtet werden. Thatsächlich sind, wenn man auch die Phenole in gleichem Sinne zerfallend annimmt, kaum 0,5% Volumzunahme aus der Mitvergasung des Teers zu erwarten. — Durch die Überhitzung des CH_4 und der Olefine wird aber der Gehalt an C_6H_6 vermindert, da letzteres wesentlich von ersteren gel. wird. Das überhitzte Gas wird ärmer an Olefinen und

CH_4 sein, dagegen mehr Naphtalin u. Phenanthren enthalten, letztere bald absetzen u. daher ärmer an Leuchtkraft sein. So enthält das an Methan u. Olefinen so reiche Ölgas das Doppelte u. Dreifache von dem im Leuchtgas gefundenen C_6H_6. Die Überhitzung ist, wie Vf. die Unters. von Koksgasen lehrte, ein Akt der H-Entziehung. — Schliefslich widerlegt Vf. noch die Angaben von WATSON, SMITH und SCHIMMING, nach welchen sich aus zwei Kresolen u. ein Phenol bei der Vergasung ein Anthracen, ein C_6H_6 u. drei W. bilden; Verss. im grofsen lehrten, dafs kaum 10 % des Kresols in diesem Sinne umgewandelt werden. (Gas. **34**. 225—28.)
HEFELMANN.

Edgar von Boyen, *Paraffin u. Bitumen des Braunkohlenteers.* (Forts. v. **91**. I. 606.) Verss., aus dem Teer ohne Dest. Primaparaffin zu erzeugen, sind bisher stets resultatlos geblieben. — Aus bitumenarmen, auf 7° abgekühlten Teeren stellte Vf. Prefskuchen dar, die, in 30% Photogen gel., mit 4% H_2SO_4 behandelt, mit W. gewaschen u. vergossen wurden. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens u. nach Behandlung mit Kohlepulver zeigte das Paraffin eine annähernd weifse, jedoch keineswegs befriedigende Farbe. Scheinbar günstigere Resultate lieferte vorheriges Laugen des Teers mit 6—8% NaOH-Lsg. (40° Bé.) bei 60° u. ebensoviel W. Der Teer trennt sich in zwei Schichten, eine schwarze, Lsg. von Kreosot u. Harzsäure, u. eine hellere, die KW-stoffe, welche letztere zur Krystallisation gebracht u. bei +3° abgeprefst, 23,2% Rohparaffin vom F. 52° lieferte. Durch Verschm. des Rohparaffins mit 3% Kreosot (K. 200°) u. Mischen mit 3% NaOH-Lsg. (40° Bé.) wurde das vordem sehr dunkle Paraffin heller. Wiederholung des Verfahrens war ohne weiteren Erfolg. Säuerte man das vorher gelaugte, in 40% Photogen gel. Paraffin mehrmals mit 4% H_2SO_4 (66° Bé.), so schied sich beim jedesmaligen Lösen in Photogen zwar harzartige M. ab, jedoch auch dieses Verfahren lieferte kein Primaparaffin. Einmalige Dest. des Teers ist deshalb nicht zu umgehen. Gute Resultate ergab ein Verfahren, bei welchem der Teer bei 60° mit 3% NaOH-Lsg. (40° Bé.) gelaugt, nach dem Abkühlen auf 45° mit 3% H_2SO_4 gesäuert, gewaschen, mit 0,5% Lauge neutralisiert u. mit 0,5% Staubkalk destilliert wurde. Die helle, gleichmäfsige u. grofsschuppige Paraffinmasse wurde darauf zur Krystallisation gebracht u. geprefst, das Rohparaffin zweimal mit Photogen geprefst, abgeblasen u. mit 2% Entfärbungspulver geschönt. — Zur Regenerierung des in Lauge gel. Teiles empfiehlt es sich, die sauren Körper durch h. CO_2 auszufällen, nach der Trennung vom Na_2CO_3 mit verd. Säure zu neutralisieren, durch Wärme zu entwässern u. zu destillieren, das Rohöl als Rohkreosot zu verwerten u. Na_2CO_3 zu reinigen oder auf NaOH zu verarbeiten. — Die beste Ausbeute u. stets Primaparaffin ergab ein Verfahren mit zweimaliger Dest., nämlich, wenn der Teer durch Dest. in Rohöl u. Paraffinmasse getrennt, letztere gesäuert, nochmals destilliert u. aus der schliefslich erhaltenen Paraffinmasse der Prozentgehalt an harten Schuppen festgestellt wurde. — Aus den zahlreichen Versuchen geht hervor, dafs bei Teeren mit mehr als 5% Bitumen die Behandlung des Teers mit Lauge unrationell ist, weil die Verarbeitung des Laugenteiles zu umständlich u. lästig u. der Verbrauch an Lauge ein zu grofser ist. Für die Mehrzahl der Teere ist die Methode zu bevorzugen, nach welcher der Teer unter Atmosphärendruck u. die behandelte Paraffinmasse nochmals im Vakuum destilliert wird. Bei der Dest. der Teers wird aufser der Trennung in Öl u. Paraffinmasse auch die beim Schweelprozesse schon begonnene Umwandlung des Bitumens in Paraffin weitergeführt, so dafs man den Bitumengehalt des Cylinderteers bis auf 1% reduzieren kann; unmöglich ist es jedoch, die Zers. des Paraffins in statu nascendi zu verhindern. (ZAng. 1891. 261—65.)
HEFELMANN.

A. und P. Buisine, *Das Bleichen von Bienenwachs an der Luft.* Vff. wiederholen in dieser Abhandlung zum Teil bereits früher (**90**. II. 934) gesagtes, zum Teil machen sie einige ergänzende Bemerkungen. Die Hauptarbeit bei der Bleiche

fällt dem Ozon der Luft zu, indes wirkt dieses nicht ohne Licht, denn in der Dunkelheit wirkt ozonisierte Luft nicht bleichend. Absolut notwendig ist aber auch die Luft nicht, da sich Wachs auch im Vakuum in Kohlensäure und Stickstoff bei Sonnenbestrahlung allerdings sehr langsam bleicht. Der in der Praxis übliche Talgzusatz zu dem zu bleichenden Wachse beschleunigt bekanntlich die Bleiche. Dies erklärt sich durch die leichte Oxydierbarkeit dieses Zusatzes und der darin enthaltenen Oleïnsäure, wodurch Ozon entsteht. Ähnlich wirkt auch Zusatz von Terpentinöl. (Cr. **112**. 738—41. [6/4.*].) SACHSSE.

Neue Bücher

bei der Redaktion eingegangen.

A. Velde, W. Schauf, V. Löwenhal und **J. Bechhold**, *Bechthold's Handlexikon der Naturwissenschaften und Medizin*. Frankfurt a. M. H. BECHHOLD. 2. Lieferung.

G. Krebs u. **C. Grawinkel**, *Jahrbuch für Elektrotechnik 1888—89.* Unter Mitwirkung der Herren: A. KREBS, E. HOPPE, G. ERLWEIN, O. MAY, F. DREXLER, E. MÜLLER, LÖBBECKE, V. WIETLISBACH u. J. G. WALLENTIN. II. Jahrgang. Mit vielen in den Text gedruckten Abbildungen. Halle a. S. 1890. W. KNAPP.

R. Fischer, *H. Potonié's naturwissenschaftliche Repetitorien.* II. Chemie. Berlin NW. 1891. FISCHER's Medizinische Buchhandlung H. KORNFELD.

L. Luciani, *Das Hungern.* Studien u. Experimente am Menschen. Autorisierte Übersetzung von M. O. FRÄNKEL. Mit 8 Abbildungen im Text u. 2 Tafeln. Hamburg u. Leipzig 1890. L. VOSS.

L. Busemann, *Chemie für die Volksschule.* Mit zahlreichen von den Schülern selbständig ausführbaren Versuchen u. etwa 340 Fragen u. Aufgaben. Mit 13 Abbildungen. Hannover-Linden 1891. C. MANZ.

A. Hansen, *Pflanzenphysiologie.* Die Lebenserscheinungen u. Lebensbedingungen der Pflanzen. Mit zahlreichen Holzschnitten. Stuttgart 1890. O. WEISERT.

H. Köhler, *Carbolsäure u. Carbolsäurepräparate, ihre Geschichte, Fabrikation, Anwendung u. Untersuchung.* Mit 23 in den Text gedruckten Holzschnitten. Berlin 1891. J. SPRINGER.

L. Busemann, *Chemiestunden in der Volksschule.* Lehrerheft zur „Chemie für die Volksschule." Mit zahlreichen auch von den Schülern selbständig ausführbaren Versuchen. Hannover-Linden 1891. C. MANZ.

K. Buchka, *Lehrbuch der analytischen Chemie.* I. Teil. Qualitative Analyse. Mit 5 Abbildungen u. 1 Spektraltafel. Leipzig u. Wien 1891. F. DEUTICKE.

E. Hanausek, *Zentralorgan für Warenkunde und Technologie.* Fachzeitschrift für wissenschaftlich-praktische Untersuchung der im Handel u. Gewerbe vorkommenden Natur- u. Kunstprodukte u. ihrer Surrogate u. Verfälschungen. Organ für Mikroskopie u. deren Hilfsmittel. Mit einem Blatt für Unterrichts- u. Versuchswesen. I. Jahrgang. Heft 1. 2. Stuttgart 1891. F. KRAIS.

Lassar-Cohn, *Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien.* Ein Handbuch für Chemiker, Mediziner u. Pharmazeuten. Mit 30 Abb. Hamburg u. Leipzig 1891. LEOPOLD VOSS.

C. Pulfrich, *Das Totalreflektometer und das Refraktometer für Chemiker, ihre Verwendung in der Krystalloptik u. zur Untersuchung der Lichtbrechung von Flüssigkeiten.* Leipzig 1890. W. ENGELMANN.

W. **Ostwald**, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie.* 1. Band. Stöchiometrie. Zweite umgearbeitete Auflage mit 173 Holzschnitten. Leipzig 1891. W. ENGELMANN.

Repetitorium der organischen Chemie. Nach den besten Quellen bearbeitet für Studierende der Medizin u. Pharmazie. Augsburg 1891. B. SCHMID.

C. **Schädler**, *Biographisch-litterarisches Handwörterbuch der wissenschaftlich bedeutenden Chemiker.* Berlin 1891. R. FRIEDLÄNDER & Sohn.

L. **Medicus**, *Kurze Anleitung zur Technisch-chemischen Analyse.* Übungsbeispiele zum Gebrauche beim Unterricht in chemischen Laboratorien. Tübingen 1891. H. LAUPP.

Friedrich Georg Buchner, *Merkantilisches Drogen- und Chemikalienwörterbuch.* Vierte Auflage, neu bearbeitet von GEORG BUCHNER. Lateinisch-Deutsch u Deutsch-Lateinisch. Leipzig 1890. GUSTAV GRÄBNER.

Fritz Bauke, *Die Raoult'sche Gefriermethode für die Molekulargewichtsbestimmung und ihr Nutzen für die chemische Forschung.* Berlin. DRIESNER.

Otto Janke, *Grundrifs der Schulhygiene.* Für Lehrer u. Schulaufsichtsbeamte. Hamburg u. Leipzig 1890. LEOPOLD VOSS.

S. **Levy**, *Anleitung zur Darstellung organischer Präparate.* Mit 33 Holzschnitten. Stuttgart 1890. FERDINAND ENKE.

Gerhard Krüfs u. **Hugo Krüfs**, *Kalorimetrische und quantitative Spektralanalyse in ihrer Anwendung in der Chemie.* Mit 34 Abb. und 6 Tafeln. Hamburg u. Leipzig 1891. LEOPOLD VOSS.

Ira Remsen, *Anorganische Chemie.* Tübingen 1890. LAUPP'sche Buchhandlung.

G. **Vortmann**, *Anleitung zur chemischen Analyse organischer Stoffe.* Mit Abb. u. Tabellen. 1. Häfte. Leipzig u. Wien 1889. FRANZ DEUTICKE.

D. **Mendelejeff**, *Grundlagen der Chemie.* Aus dem Russischen übersetzt von L. JAWEIN u. A. THILLOT. 1. Lieferung. St. Petersburg 1890. CARL RICKER.

Carl Arnold, *Kurze Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse.* Namentlich zum Gebrauche für Mediziner u. Pharmazeuten. Dritte Auflage. Mit 12 Tafeln. Hannover 1890. CARL MEYER.

A. **Montada**, *Katechismus der Desinfektion.* Mit 4 Holzschnitten. Berlin und Neuwid 1889. HEUSER's Verlag.

Ernst Schmidt, *Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse.* Halle a. S. 1890. TAUSCH u. GROSSE.

C. **Krauch**, *Die Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit.* Berlin 1891. SPRINGER.

Adolf Pinner, *Repetitorium der organischen Chemie.* Mit besonderer Rücksicht auf die Studierenden der Medizin u. Pharmazie. Mit 15 Holzschnitten. 9. Auflage. Berlin 1890. OPPENHEIM.

Ch. **Christoff**, *Die Rosenindustrie in Bulgarien.* Kazanlik (Bulgarien) 1889.

J. **König**, *Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe.* Mit 202 Textabbildungen u. einer farbigen Tafel. Berlin 1891. P. PAREY.

Georg Kassner, *Repetitorium der medizinischen Hilfswissenschaften Chemie, Physik, Botanik und Geologie, für Studierende der Medizin, Pharmazie, Tierarzneikunde, Chemie etc.* 1. Teil, Chemie. Zweite vermehrte u. verbesserte Auflage. Breslau 1890. PRAUSS und JÜNGER.

Schlufs der Redaktion: den 9. Juni 1891.

REGISTER.

LXII. Jahrgang (IV. Folge. III. Jahrgang) Band I.

Ein * hinter einer Seitenzahl bedeutet Patent, ein ° Notiz.

I. Autoren-Register.

II. Sachregister.

Verzeichnis der Abbildungen.

MSp. Memorie della Società degli Spettroscopisti italiani.
MSPr. Mining and Scientific Prefs.
MTBerl. Mitt. d. kgl. techn. Vers.-Anstalt Berlin.
MUng. Math. u. naturwissensch. Ber. a. Ungarn.
Mulh. Bull. de la Soc. indust. de Mulhouse.
MZ. Milch-Zeitung.
NBr. Norddeutsche Brauerzeitung.
NDr. National Druggist.
NedPh. Nederl. Tijdschr. voor Pharmazie. Chemie en Toxicologie.
NRd. Naturwiss. Rundschau, Braunschweig.
NRm. Nouv. Remèdes.
NRV. Nuovo Rassegna di Viticoltura ed Enologia (Conegliano).
NZRb. Neue Zeitschr. f. Rüben.-Zuck.-Ind. (Scheibler).
Ö. Österr. Zeitschr. f. Berg.- und Hüttenwesen.
ÖU. Österr.-ungar. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw.
Or. L'Orosi.
Pap. Papier-Ztg.
PAr. Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiol. der Menschen u. Tiere.
Pbl. Patentblatt.
PCH. Pharmazeut. Centralhalle.
Penn. Annual Report of the Geological Survay of Pennsylvania.
Pers. La Perserveranza.
PFr. Proceedings of the Chemical Section of the Franklin Institute.
PhotA. Photogr. Archiv.
PhotC. Photogr. Correspondenz.
PhotM. Photogr. Mitteilungen.
PhotW. Photogr. Wochenblatt.
PMg. Philosophical Magazine.
PMW. Petersburger medizin. Wochenschrift.
PNed. Nieuw tijdschrift voor de pharmacie in Neederland.
PNo. Polytechn. Notizblatt.
PP. Pharmazeut. Post.
PRd. Pharm. Rundschau.
PRu. Pharm. Ztschr. f. Rufsland.
PTr. Pharm. Journ. and Transactions.
PWeek. Pharmazeut. Weekblad.
PZtg. Pharm. Zeitung, Berlin.
RAL. Rendiconti della Acad. dei Lincei (Roma).
RBol. Rendiconti della R. Accad. delle Scienze dell' Istituto di Bologna.
Rd. Rad jugoslavenske akademije znanosti i umjetnoski (Arbeiten der südslavischen Akademie der Wiss. u. Künste. Agram).
Rdst. Revue industr. de la destillarie.
RFa. Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment.
RH. Revue d'Hygiène.
RLom. Rendiconti del R. Istituto Lombardo di Scienze e Lettere.
RNap. Rendiconti della R. Accad. di scienze fisiche e mat. di Napoli.
[illegible]. Recueil des traveaux chimiques des Pays-Bas.
RPh. Repertorium der Physik.
RPha. Repertorium der Pharmacie.
RSP. Proc. of the Royal Soc. of London.
RUn. Revue universelle.
RWi. Jahrb. der k. k. geol. Reichsanstalt, Wien.
Rzp. Rozprawy i sprawozdania z posiedzén wydzialu matematyczno-przyrodniczego akademii Umiejctności (Abhdlg. u. Sitzungsber. der math.-naturw. Klasse der Ac. d. Wiss. zu Krakau).
SAm. Scientific Americ.
SBayr. Sitzungsber. der math.-naturw. Abt. d. k. bayr. Akad. d. Wiss.
Sch. School of Mines Quarterly.
Schl. Schles. Ges. f. Vaterl. Kultur.
SchwB. Schwäbische Bierbrauer.
SchwW. Schweiz. Wochenschr. f. Pharm.
Sem. La Semaine médicale.
Sil. Americ Journ. of Science and Arts (Silliman).
SL. Societatum litterae.
Sn. Sanitarian.
St. Stahl u. Eisen.
Staz. Le Stazione speriment. agric. ital.
SüA. Süddeutsche Apoth.-Ztg.
Sucr. Sucrerie indigène et coloniale.
SWi. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. Wien.
TAM. Transaction of the Am. Inst. of Mining. Engineers.
TBr. Transactions of the Institute of Brewing.
Th. Thonindustrie-Zeitung.
TMon. Therapeut. Monatshefte.
Tsch. Tschermak's mineralog. u. petrogr. Mitteilungen.
Un. L'Union pharm.
US. Unit. States Depart. of Agricult.
VAr. Arch. f. pathol. Anat. (VIRCHOW).
VBayr. Vers. d. bayer. Vertreter d. angew. Chemie.
VBP. Verhdlg. der Berliner physiolog. Gesellsch.
VDN. Versammlung deutscher Naturforscher u. Ärzte.
Vger. Vierteljahresschrift für gerichtl. Med. u. öffentl. San.-Wesen.
VGes. Veröffentl. a. d. Gesundheitsamte.

VGw. Verh. des Ver. zur Beförderung des Gewerbfleißes.
VNa. Vierteljahrsschrift ü. d. Fortschr. a. d. Geb. d. Chemie d. Nahrungs- u. Genußmittel.
VRM. Verh. der russ. mineralog. Ges.
ZChI. Ztschr. für die Chemische Industrie.
ZDG. Ztschr. der deutschen geol. Ges. Berlin.
ZH. Ztschr. f. Hygiene.
ZHa. Ztschr. f. Naturwissenschaften

(z. B. 24/8). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/1). [3/11.]; Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien si... *]) bezeichnet.